

**Aus der Welt der molekularen Maschinen:  
Quadricyclane und Norbornadiene  
als schaltbare Kationencarrier**

**von  
Torsten Winkler  
aus Braunschweig**



Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n



## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

R. Herges, F. Starck, T. Winkler, M. Schmittel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2965-2969.

R. Herges, T. Winkler, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4419-4422.

R. Herges, T. Winkler, I. Dix, P.G. Jones. *Angew. Chem.* **2002**, eingereicht.



## *Meinen Eltern*



## Danksagung

Mein besonderer Dank für die sehr angenehme und konstruktive Atmosphäre gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges. Er hat mich während der gesamten Arbeit stets mit Interesse, Anregungen und einem immer offenen Ohr unterstützt.

Meinen Arbeitskreiskollegen Markus Deichmann, Felix Köhler, Dr. Anton Dikmans, Dr. Matthias Gay, Jens-Christian Blad, Britta Harbaum, Regina Meinlschmidt, Dietmund Raschczok, Dariush Ajami und Verena Pietzner gebührt mein Dank für die sehr freundschaftliche Zusammenarbeit. Bei meinem Vorgänger, Dr. Felix Starck, möchte ich mich außerdem besonders für die intensive Einarbeitung bedanken.

Auch die über die Arbeitskreisgrenzen hinweg immer angenehme und freundschaftliche Atmosphäre in den Instituten in Braunschweig und Kiel hat zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein Dank gilt besonders Dr. Dagmar Klein, Dr. Oliver Klein, Dr. Ina Dix, Dr. Stefan Sostmann, Dr. Matthias Wobst, Dr. Dagmar Bentz, Oliver Koepler, Arne Stademann, Tim Dreessen, Heike Busse, Serge Konrad, Sonja Lüthje und Reinhard Gruß.

Meinen Praktikanten Jörg Pahnke, Eva-Maria Zerbe, Nadine Zimmermann, Agnes Hahn, Simone Steig, Falk Disterheft, Edyta Nagrodzka und Nina Piechatzek möchte ich für die tatkräftige Mitarbeit danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Ina Dix für die Anfertigung der zahlreichen Röntgenstrukturen in dieser Arbeit.

Beim technischen Personal in Braunschweig und Kiel möchte ich mich für die Bereitstellung der Chemikalien, die Herstellung von Glasgeräten und die Messung zahlreicher Spektren bedanken.





# Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>1.1. Der Transport von Ionen durch lipophile Membranen</b>	1
<b>1.2. Künstliche Systeme zum aktiven Transport</b>	4
<b>1.3. Das Norbornadien-Quadricyclan-System als schaltbares Gerüst</b>	9
<b>1.4. Aufgabenstellung</b>	10
<b>2. Hauptteil</b>	11
<b>2.1. Bestimmung von Extraktions- und Assoziationskonstanten</b>	11
2.1.1. Das chemische Gleichgewicht bei Extraktions- experimenten	11
2.1.2. Ermittlung von Assoziationskonstanten durch Extraktionsexperimente	13
<b>2.2. Untersuchung der Transporteigenschaften</b>	16
2.2.1. Theoretische Grundlage des Verfahrens: Die Fluß- Gleichung	17
2.2.2. Durchführung von Transportexperimenten	20
<b>2.3. Synthese und Eigenschaften von ethersubstituierten         Quadricyclanen und Norbornadienen</b>	25
2.3.1. Synthese der ethersubstituierten Quadricyclane und Norbornadiene	25
2.3.1.1. Synthese des Norbornadien-2,3,5,6-tetraesters	25
2.3.1.2. Synthese des Quadricyclantetraalkohols	26
2.3.1.3. Synthese der Norbornadien- und Quadricyclanpolyether	28
2.3.1.4. Schaltvorgänge zwischen dem Quadricyclan und dem Norbornadien	29
2.3.2. Ergebnisse der Extraktionsversuche mit den Polyethern	31
2.3.3. Ergebnisse der Transportexperimente mit den Polyethern	34
2.3.4. Zusammenfassung der Eigenschaften der Polyether	36

<b>2.4. Synthese und Eigenschaften der epoxidierten Quadricyclan- und Norbornadienpolyether</b>	38
2.4.1. Synthese der epoxidierten Quadricyclan- und Norbornadienpolyether	38
2.4.1.1. Epoxidierung der Isopropylidengruppe	38
2.4.1.2. Unterschiede in der Produktverteilung bei der radikalkationischen Reisomerisierung	39
2.4.2. Ergebnisse der Extraktionsversuche mit dem Quadricyclan-Epoxid	43
2.4.3. Transportexperimente mit dem epoxidierten Quadricyclanpolyether	45
2.4.4. Zusammenfassung der Eigenschaften der epoxidierten Polyether	46
<b>2.5. Synthese und Eigenschaften von amidsubstituierten Quadricyclanen und Norbornadienen</b>	48
2.5.1. Synthese der amidsubstituierten Quadricyclane und Norbornadiene	48
2.5.1.1. Synthese von primären Amiden aus den Estern	48
2.5.1.2. Synthese von sekundären und tertiären Norbornadien- und Quadricyclan-amiden	49
2.5.1.3. Versuche zur Reduktion der Quadricyclan- und Norbornadienamide zu den entsprechenden Aminen	55
2.5.2. Struktur der Quadricyclan- und Norbornadienamide	56
2.5.2.1. Struktur der sekundären Quadricyclan- und Norbornadienamide	56
2.5.2.2. Struktur der tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide	66
2.5.2.3. Struktur des Natriumkomplexes des <i>iso</i> -propyl-substituierten tertiären Norbornadienamids	71
2.5.2.4. Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften	

der sekundären und tertiären Amide .....	74
2.5.3. Schaltvorgänge zwischen den Quadricyclan- und Norbornadienamiden .....	75
2.5.4. Extraktionsexperimente mit Quadricyclan- und Norbornadienamiden .....	78
2.5.5. Transportversuche mit den tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamiden .....	84
<b>2.6. Zusammenfassung .....</b>	<b>90</b>
2.6.1. Übersicht über die synthetisierten Ionencarriertypen und deren Isomerisierung .....	90
2.6.2. Komplexierungseigenschaften der verschiedenen Ionencarriertypen .....	93
2.6.3. Transporteigenschaften der verschiedenen Ionencarriertypen .....	95
2.6.4. Ausblick .....	97
 <b>3. Experimenteller Teil .....</b>	 <b>100</b>
<b>3.1. Analytik und allgemeine Arbeitsmethoden .....</b>	<b>100</b>
<b>3.2. Ethersubstituierte Quadricyclan- und Norbornadienderivate ..</b>	<b>103</b>
3.2.1. Quadricyclan- und Norbornadienester .....	103
3.2.1.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3- dicarbonsäuredimethylester .....	103
3.2.1.2. 7-Isopropyliden-norborn-2-en-2,3- dicarbonsäuredimethylester .....	104
3.2.1.3. 6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbonsäure- dimethylester .....	104
3.2.1.4. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien- 2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester .....	105
3.2.1.5. 3-Isopropyliden-tetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ) heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester	106
3.2.2. Quadricyclan- und Norbornadienpolyether .....	107

3.2.2.1. 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra(hydroxymethyl)- tetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan . . . . .	107
3.2.2.2. 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra-(2-methoxy- ethoxymethyl)-tetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan . .	108
3.2.2.3. 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetra-(2-methoxy- ethoxymethyl)-norborna-2,5-dien . . . . .	109
3.2.2.4. 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetramethoxymethyl- tetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan (29) . . . . .	110
3.2.2.5. 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetramethoxymethyl- norborna-2,5-dien (30) . . . . .	111
<b>3.3. Epoxidierte Quadricyclan- und Norbornadienpolyether . . . . .</b>	<b>112</b>
3.3.1. Dimethyldioxiran-Lösung in Aceton . . . . .	112
3.3.2. 1',5',6',7'-Tetra(2-methoxy-ethoxymethyl)-3,3-dimethyl- spiro[oxiran-2,3'-tetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan] . . . . .	113
3.3.3. 2,3,5,6-Tetra(2-methoxy-ethoxymethyl)-3',3'-dimethyl- spiro[norborna-2,5-dien-7,2'-oxiran] . . . . .	114
<b>3.4. Quadricyclan- und Norbornadienamide . . . . .</b>	<b>115</b>
3.4.1. Versuchte Synthesewege zu den Quadricyclan- und Norbornadienamiden . . . . .	115
3.4.1.1. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden- tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbon- säuretetraamid mit flüssigem Ammoniak . . . . .	115
3.4.1.2. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden- tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbon- säuretetraamid mit flüssigem Ammoniak und Lithiumamid . . . . .	115
3.4.1.3. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden- tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbon- säuretetraamid mit Lithiumamid in Tetrahydrofuran . . . . .	116
3.4.2. Darstellung von primären Norbornadien- und Quadricy-	

clanamiden aus den Estern mit wäßrigem Ammoniak .	117
3.4.2.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurediamid .....	117
3.4.2.2. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5-dicarbonsäurediamid .....	118
3.4.2.3. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraamid .....	119
3.4.2.4. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraamid .....	121
3.4.3. Versuche zur Synthese des Quadricyclananilids .....	122
3.4.3.1. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-phenylamid aus dem Tetraester und Anilin .....	122
3.4.3.2. 2-Chlor-3-isopropyliden-tricyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetraakis-phenylamid (unerwünschte HCl-Addition) .....	123
3.4.4. Sekundäre Quadricyclanamide .....	125
3.4.4.1. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrachlorid .....	125
3.4.4.2. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-phenylamid ...	125
3.4.4.3. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-benzylamid ...	127
3.4.4.4. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetraakis- <i>iso</i> -propylamid	129
3.4.4.5. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetraakis- <i>tert</i> -butylamid	130
3.4.4.6. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetraakis-cyclohexylamid	132
3.4.5. Tertiäre Quadricyclanamide .....	134

3.4.5.1. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan- 1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-diethylamid ..	134
3.4.5.2. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> ]heptan- 1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis- di- <i>iso</i> -propylamid .....	136
3.4.6. Sekundäre Norbornadienamide .....	137
3.4.6.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis-phenylamid .....	137
3.4.6.2. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis-benzylamid .....	139
3.4.6.3. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis- <i>iso</i> -propylamid .....	140
3.4.6.4. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis- <i>tert</i> -butylamid .....	142
3.4.6.5. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis-cyclo-hexylamid .....	143
3.4.7. Tertiäre Norbornadienamide .....	145
3.4.7.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis-diethylamid .....	145
3.4.7.2. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäure-tetrakis-di- <i>iso</i> propylamid .....	147
3.4.8. NMR-Belichtungsexperimente mit den Norbornadien- und Quadricyclanamiden .....	148
3.4.8.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung ..	148
<b>3.5. Durchführung von Extraktionsexperimenten .....</b>	<b>151</b>
3.5.1. Vorbereitung der Proben .....	151
3.5.2. Durchführung der Extraktion .....	151
3.5.3. Auswertung der Versuche .....	152
<b>3.6. Durchführung von Transportexperimenten .....</b>	<b>152</b>
3.6.1. Apparativer Aufbau .....	152
3.6.2. Vorbereitung der Membran und der Apparatur .....	152

3.6.3. Durchführung der Messung .....	153
3.6.4. Auswertung .....	153
<b>4. Anhang .....</b>	<b>155</b>
<b>4.1. Tabellen zu den Röntgenstrukturanalysemessungen .....</b>	<b>155</b>
4.1.1. Quadricyclananilid .....	155
4.1.2. Quadricyclan- <i>iso</i> -propylamid .....	162
4.1.3. Quadricyclan- <i>tert</i> -Butylamid .....	166
4.1.4. Quadricyclan-Cyclohexylamid .....	170
4.1.5. Quadricyclandiethylamid .....	174
4.1.6. Quadricyclandi- <i>iso</i> -propylamid .....	177
4.1.7. Norbornadienanilid .....	181
4.1.8. Norbornadiendiethylamid .....	185
4.1.9. Norbornadiendi- <i>iso</i> -propylamid .....	188
4.1.10. Natriumkomplex des Norbornadiendi- <i>iso</i> -propylamids .....	191
<b>4.2. Molekülindex .....</b>	<b>194</b>
<b>5. Literatur .....</b>	<b>197</b>

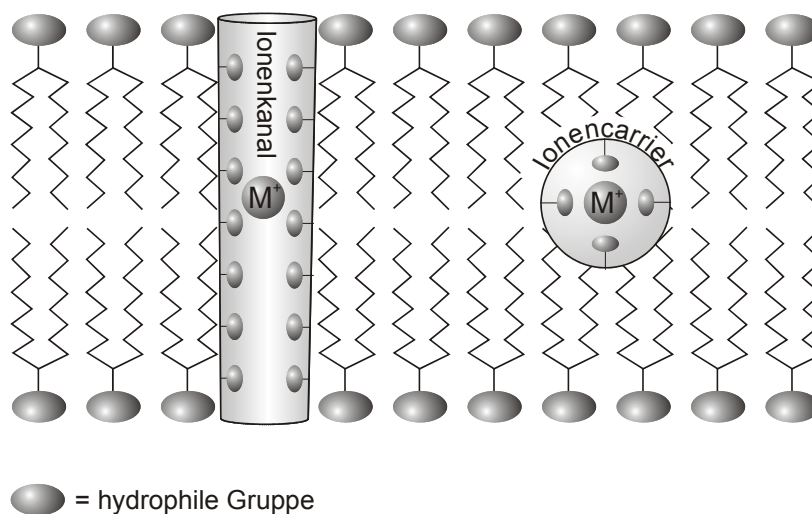




## 1. Einleitung

### 1.1. Der Transport von Ionen durch lipophile Membranen

Hydrophile Ionen können im Normalfall nicht durch eine lipophile Membran von einer wässrigen Phase in eine andere gelangen. In der Natur spielt der Übergang von Ionen durch Membranen jedoch eine bedeutende Rolle. So können die Zellwände als lipophile Membranen aufgefaßt werden. Sie bestehen aus einer Lipiddoppelschicht, wobei die hydrophoben Reste das Innere der Membran für Ionen undurchlässig machen. Um den Ionentransport trotzdem zu bewerkstelligen, bedarf es bestimmter Hilfsmittel, die in der Membran vorhanden sein müssen. Einerseits können dies Poren bzw. Ionenkanäle in der Membran sein, andererseits handelt es sich um Transportermoleküle, sogenannte Ionencarrier. Ein Ionenkanal besteht aus einem röhrenförmigen Molekül, das nach innen orientierte hydrophile Gruppen aufweist. Ionen können dann durch diese Kanäle diffundieren. Ein Ionencarrier weist in seinem Inneren geeignete Bindungsstellen für Ionen auf und umschließt das Ion, so daß es durch die lipophilen Gruppen auf der Außenseite membrangängig gemacht wird. Beide Transportmechanismen sind in *Abbildung 1* dargestellt.

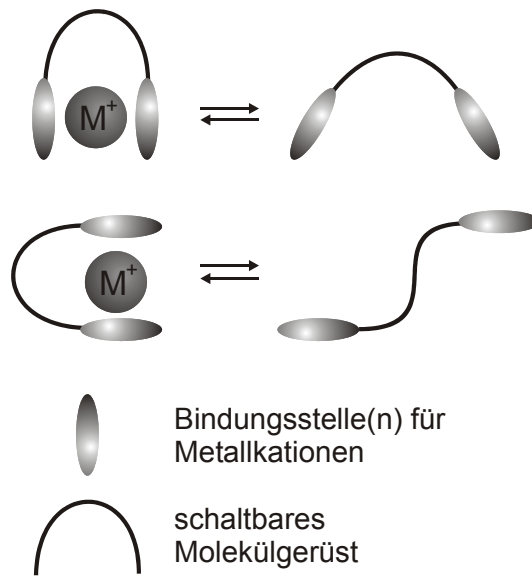


**Abbildung 1:** Ionenkanal- und Ionencarriermechanismus zum Transport von Ionen durch eine lipophile Membran

Das Dimer des Gramidicin-A-Moleküls ist ein Beispiel für einen in natürlichen Zellmembranen vorkommenden Ionenkanal<sup>[1]</sup>. Es weist in seinem Inneren hydrophile Eigenschaften auf und vermittelt so den Durchgang von Ionen durch die Membran. Ein Beispiel für einen in der Natur vorkommenden Ionencarrier ist das Valinomycin<sup>[2]</sup>. Dieser Makrocyclus verwendet insgesamt sechs Carbonylsauerstoffatome zur selektiven Bindung von Kalium. Drei der Carbonylgruppen sind amidisch, die anderen sind Carbonsäureesterfunktionen.

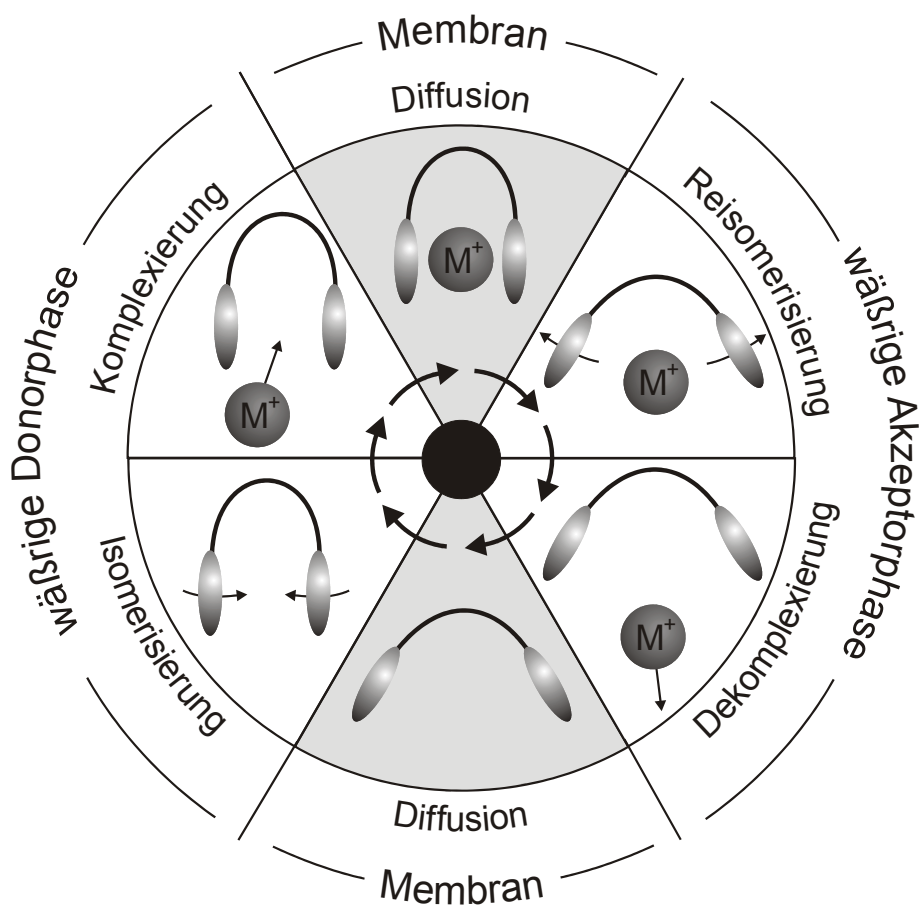
Von besonderem Interesse sind solche Transportphänomene immer dann, wenn sie aktiv, d.h. gegen einen Konzentrationsgradienten erfolgen. Während ein passiver Ionentransport entropiegetrieben abläuft, läßt sich ein aktiver Prozeß nur durch Energiezufuhr von außen realisieren. Eine mögliche Form der Energiezufuhr ist die Einstrahlung von Lichtenergie. Auch hier finden sich zahlreiche Beispiele in der Natur. Ein bekannter Vertreter ist das Bacteriorhodopsin, das im Halobacterium Halobium vorkommt und die Lichtenergie zum Aufbau einer Ladungstrennung und dadurch eines Protonengradienten verwendet<sup>[3]</sup>. Ein von GUST und MOORE beschriebenes synthetisches System verwendet zum Aufbau eines Protonengradienten miteinander zu einem Molekül verknüpfte Carotin-, Porphyrin- und Chinoneinheiten, die in Membranen eingelagert sind<sup>[4]</sup>.

Um einen aktiven Ionentransport gegen einen Konzentrationsgradienten zu bewerkstelligen und den unerwünschten entropiegetriebenen Transport in die Gegenrichtung zu verhindern, benötigt man einen schaltbaren Ionencarrier. Dieser kann zwei Formen einnehmen, von denen die eine bessere Komplexierungseigenschaften aufweist als die andere. Die beiden Formen sollten idealerweise reversibel und quantitativ ineinander überführbar sein. Solche Überführungen können im einfachsten Fall Konformationsänderungen (Bindungsrotation) sein, aber auch Änderungen der Konstitution sind möglich (beispielsweise Cycloadditionen oder *cis-trans*-Isomerisierungen, vgl. *Abbildung 2*).



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung von Konstitutions- oder Konformationsänderungen zur Schaltung eines Ionencarriers

Ein aktiver Transportzyklus läuft dann folgendermaßen ab: Im ersten Schritt erfolgt die Komplexierung eines Ions durch die gut bindende Form des Carriers, die dann das Ion durch die Membran transportiert. Auf der Seite der Akzeptorphase wird im zweiten Schritt der Ionencarrier in die schlechter bindende Form überführt; daraufhin wird das Ion dekomplexiert. Der unbeladene Carrier diffundiert schließlich im letzten Schritt durch die Membran zurück auf die Seite der wässrigen Donorphase. Dort wird der Ionencarrier wiederum isomerisiert; so schließt sich der Kreislauf, und es kann erneut ein Ion gebunden werden (*Abbildung 3*).



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des aktiven Ionentransports durch eine lipophile Membran

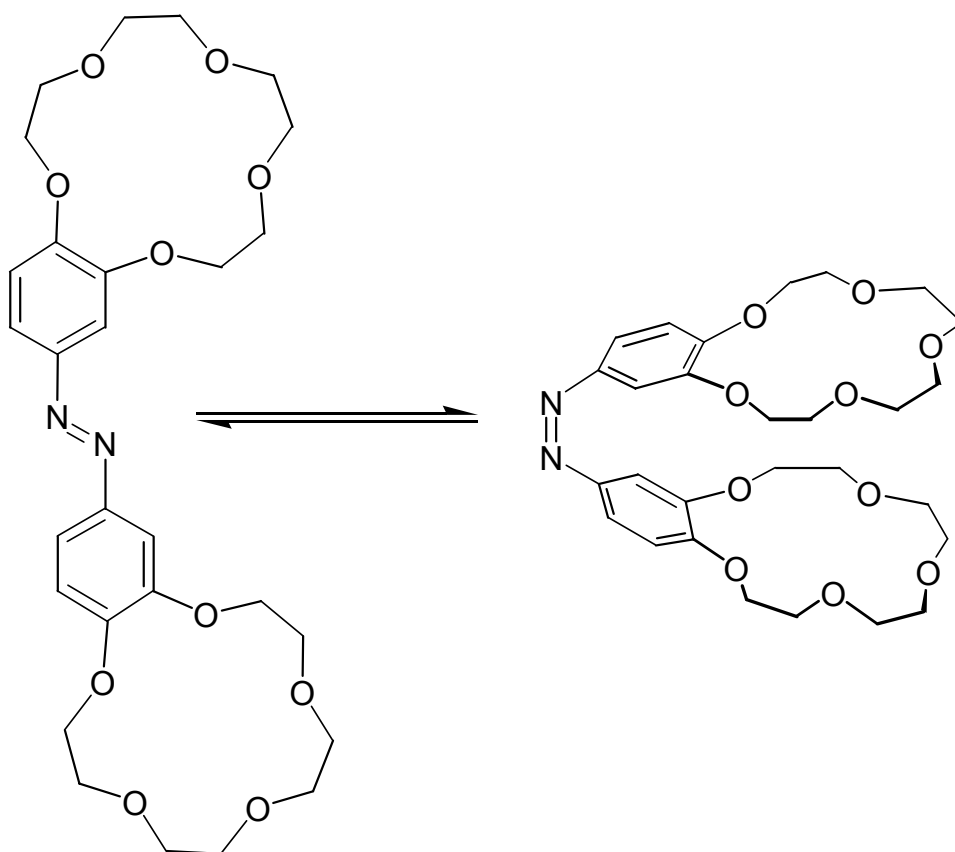
## 1.2. Künstliche Systeme zum aktiven Transport

Aufgrund der enormen Bedeutung des aktiven Transports in der Natur ist der synthetische Nachbau solcher Systeme im Labor eine reizvolle Aufgabe. Zahlreiche Arbeitsgruppen haben sich dieser Problemstellung bereits gewidmet und dabei unterschiedliche schaltbare molekulare Gerüstsysteme entwickelt.

Das molekulare Gerüst eines künstlichen schaltbaren Ionencarriers sollte so gewählt sein, daß auch eine kleine Änderung in der Geometrie der meist zentral im Molekül angeordneten Schalteinheit eine große Änderung in den Komplexierungs-

eigenschaften zur Folge hat. Daher sind die Bindungsstellen für Ionen in der Regel in der Peripherie der Moleküle angeordnet. Eine elegante und dabei einfach experimentell zu realisierende Methode zur Schaltung eines Carriers ist die photochemische Isomerisierung. Daher ist die zentrale schaltbare Einheit in den meisten Fällen eine chromophore Gruppe.

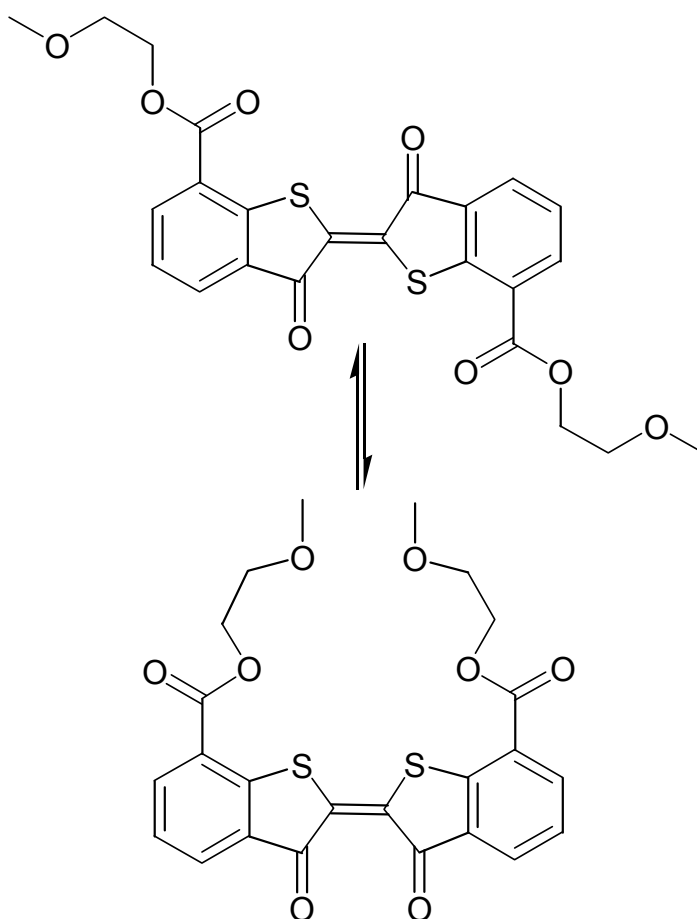
Besonders elegant ist die Anwendung der *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzolderivaten durch SHINKAI<sup>[5]</sup>. Die Benzolringe tragen dabei Kronenethersubstituenten als Bindungsstellen für Kationen, die bei der Isomerisierung/ Reisomerisierung eine starke Änderung der Molekülgeometrie erfahren (Schema 1).



**Schema 1:** *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzolderivaten als Grundlage für schaltbare Ionencarrier

Mit diesem Azobenzolsystem ist es jedoch noch nicht gelungen, Ionen aktiv gegen einen Konzentrationsgradienten zu transportieren. Durch Belichten des Systems besteht lediglich die Möglichkeit, die passive Transportrate gegenüber dem unbelichteten Fall zu erhöhen<sup>[6]</sup>.

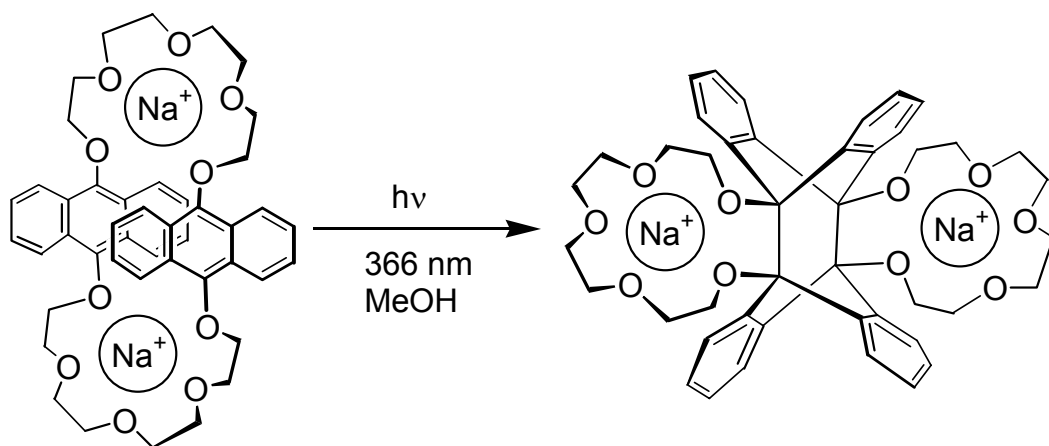
Ein anderes interessantes Beispiel ist die *cis-trans*-Isomerisierung der zentralen Doppelbindung in Thioindigoderivaten durch IRIE<sup>[7]</sup>. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Kronenethersubstituenten existiert hier kein präorganisierter Makrocyclus. Statt dessen wird die "cyclische Einheit", die zur Bindung von Kationen nötig ist, erst durch die Isomerisierung geschaffen (Schema 2):



**Schema 2:** Schaltbarer Ionencarrier auf der Basis der *cis-trans*-Isomerisierung von Thioindigoderivaten

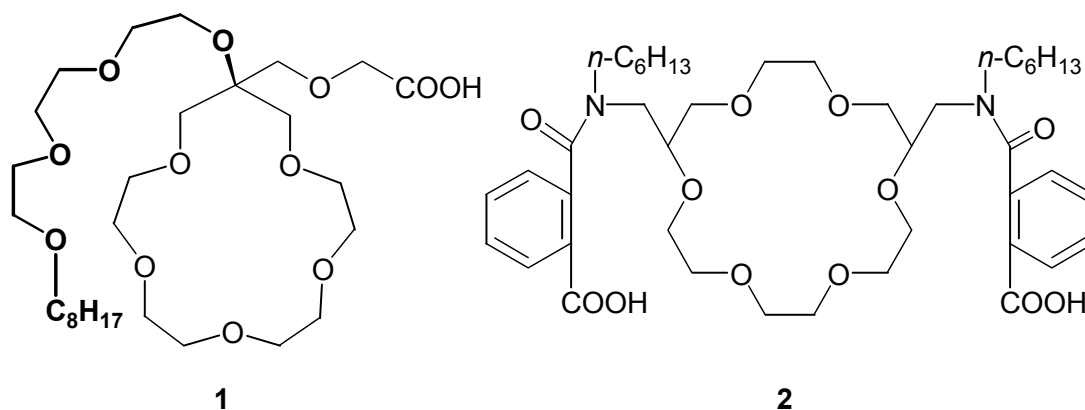
Mit diesem System ist es möglich, durch Einstrahlung von Licht die Extraktion von Pikraten in eine organische Phase an- und auszuschalten. Jedoch ist auch hier noch kein aktiver Transport realisiert worden.

Auch die Dimerisierung von Anthracenderivaten durch [4+4]-Cycloaddition ist schon von BOUAS-LAURENT zum Aufbau eines photoschaltbaren Systems verwendet worden<sup>[8]</sup>. Hierbei wird beschrieben, daß komplexierte  $\text{Na}^+$ -Kationen einen Einfluß auf die Struktur des Photoaddukts haben. Das in *Schema 3* dargestellte symmetrische Produkt bildet sich nur, wenn  $\text{Na}^+$  vorhanden ist.



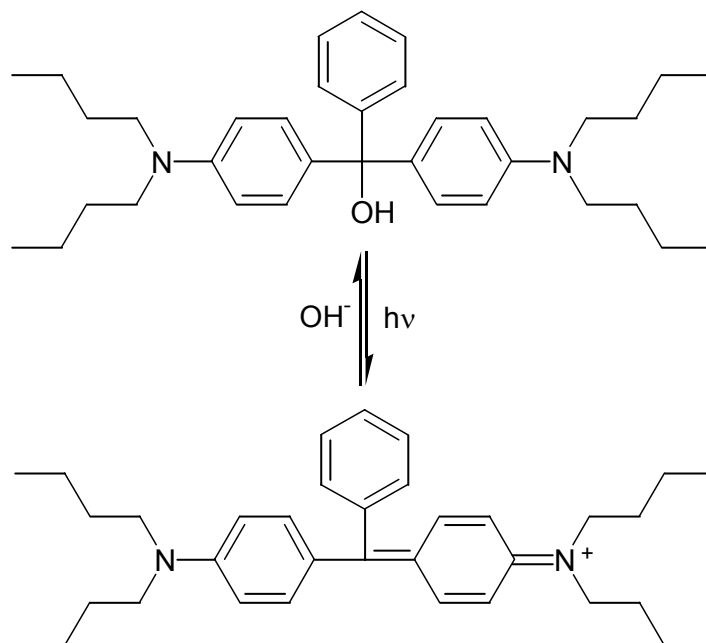
**Schema 3:** Photoschaltbares System auf der Basis der Anthracendimerisierung

Ein pH-getriebener gegenläufiger Transport von  $\text{Na}^+/\text{K}^{+[9]}$  bzw. von  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+/\text{K}^{+[10]}$  mit den substituierten Kronenetherderivaten **1** und **2** (*Schema 4*) durch eine lipophile Membran wurde von IKEDA beschrieben. Hierbei wird die Selektivität gegenüber den transportierten Ionen vom pH-Wert gesteuert. Der Kronenether **1** bindet  $\text{Na}^+$  im alkalischen Medium mit Unterstützung der Carboxylatfunktion; im sauren Bereich wirkt der Ethersubstituent zusammen mit dem Kronenether als Ligand für  $\text{K}^+$ . Ähnliche protonengetriebene aktive Transportsysteme wurden mit einem carboxylatsubstituierten Azakronenether (SHINKAI<sup>[11]</sup>), mit dem natürlich vorkommenden Liganden Lasalocid (CRUMBLISS<sup>[12]</sup>) oder durch das Zusammenwirken eines Kronenethers mit einem Amin/Ammoniumsalz (YOSHIDA<sup>[13]</sup>) publiziert.



**Schema 4:** pH-gesteuerte Ionencarrier für  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  bzw. für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+/\text{K}^+$

Auch der aktive Transport von Anionen ist Gegenstand intensiver Forschung. Als Beispiel für einen wirksamen Carrier sei hier ein von OSA entwickeltes Triphenylmethanderivat genannt<sup>[14]</sup>, das photochemisch in seine anionische Form überführt werden kann. Diese ist dann in der Lage, Anionen durch lipophile Membranen zu transportieren. Die Rückreaktion erfolgt an der Grenzfläche zur alkalischen wässrigen Akzeptorphase durch die Aufnahme von  $\text{OH}^-$ -Ionen (Schema 5).



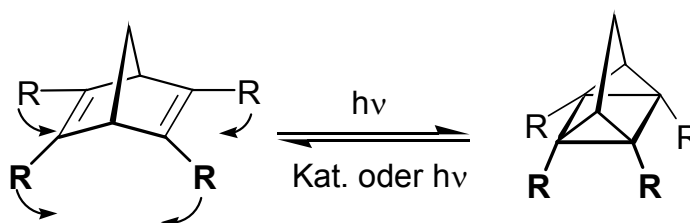
**Schema 5:** Triphenylmethanderivat als schaltbarer Anionencarrier



Eine hohe Bedeutung besitzt auch der aktive Transport von nichtionischen Molekülen, insbesondere von Naturstoffen wie Zuckern oder Aminosäuren durch lipophile Membranen. Auch hier dient meist ein Gradient einer bestimmten Ionensorte als Triebkraft für den aktiven Transport, Es werden jedoch andere Mechanismen zur Bindung des Substrats an den Carrier genutzt. Einer dieser Mechanismen ist die Kupplung von Hydroxylfunktionen an Boronsäurederivate, die als Carrier verwendet werden (SMITH<sup>[15]</sup>). Ein anderes Beispiel ist der Transport von Aminosäuren durch Bindung der entsprechenden Carboxylate an Kupferkomplexe (MARUYAMA<sup>[16]</sup>).

### 1.3. Das Norbornadien-Quadricyclan-System als schaltbares Gerüst

Norbornadien- und Quadricyclanderivate können durch eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition bzw. Cycloreversion ineinander überführt werden. Diese gegenseitige Isomerisierung ist im Hinblick auf die Speicherung von Sonnenlichtenergie sehr gut untersucht worden<sup>[17]</sup>. In einer ganzen Reihe von unterschiedlich substituierten Systemen ist die photochemische Cycloaddition und die katalytische Reversion beschrieben<sup>[18]</sup>. In vielen Fällen gelingt die Ringschlußreaktion quantitativ. Daher sollte es möglich sein, dieses Grundgerüst mit geeigneten Donorsubstituenten zu versehen und auf diese Weise einen schaltbaren Ionencarrier aufzubauen. Sinnvoll ist die Einführung von vier symmetrisch angeordneten Substituenten in 2,3,5,6-Position am Norbornadien bzw. 1,5,6,7-Position im Quadricyclan.



**Schema 6:** Baggerartige Bewegung der Substituenten bei der gegenseitigen Isomerisierung von Norbornadien- und Quadricyclanderivaten

Durch die [2+2]-Cycloaddition nähern sich die Substituenten in einer konvergenten, "baggerähnlichen" Bewegung einander an, so daß sich die Komplexeigenschaften beider Isomere deutlich unterscheiden (*Schema 6*). Auf diesem Gebiet wurden von REIF<sup>[19]</sup>, STARCK<sup>[20]</sup> und GAY<sup>[21]</sup> bereits umfangreiche Vorarbeiten mit ester- und ethersubstituierten Derivaten geleistet.

## 1.4. Aufgabenstellung

Bisher ist es trotz zahlreicher Versuche und intensiver Vorarbeiten noch nicht gelungen, die Grundlagen für einen aktiven Ionentransport mit Quadricyclan- und Norbornadienderivaten zu schaffen. Die Probleme liegen vor allem in der mangelnden Langzeitbeständigkeit mancher ethersubstituierter Derivate und in der nicht in ausreichendem Maße reversiblen Isomerisierung.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erforschung des Komplexeungsverhaltens unterschiedlich substituierter Quadricyclan- und Norbornadienderivate, einschließlich der bereits bekannten Polyether. Dabei soll insbesondere untersucht werden, ob sich das Komplexeungsverhalten der beiden Isomeren mit Alkalimetallkationen hinreichend unterscheidet. Darüberhinaus sollen Transportexperimente mit künstlichen lipophilen Membranen durchgeführt werden. Dabei soll einerseits festgestellt werden, ob man ausgehend von den Assoziationskonstanten auf das Transportverhalten schließen kann. Andererseits soll die Eignung der Systeme als aktive Ionencarrier getestet werden. Dabei können durch die Einführung anderer Substituenten an das Norbornadien-Quadricyclan-Grundgerüst neue schaltbare Ionencarrier aufgebaut und untersucht werden.

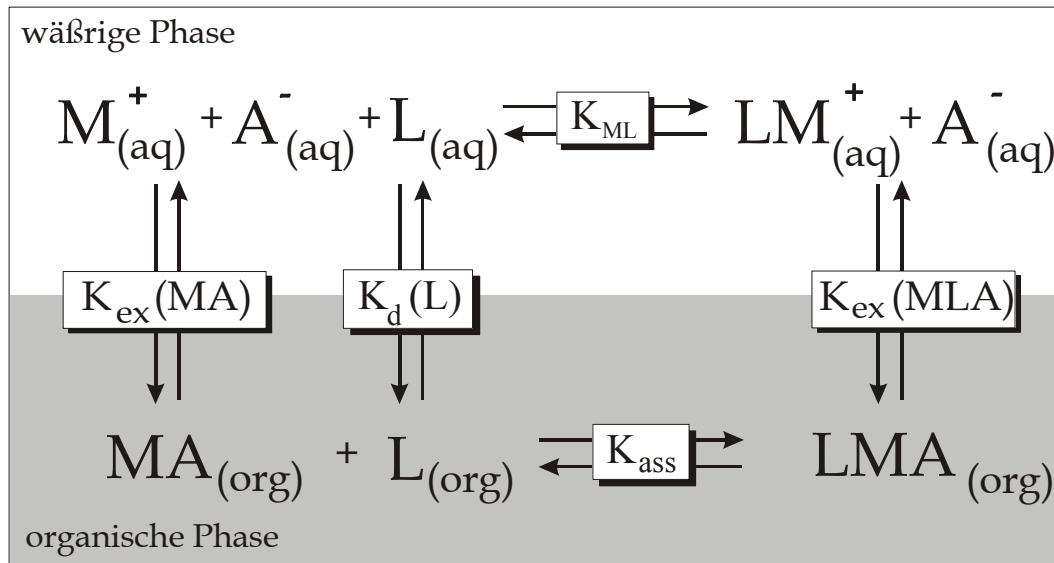
## 2. Hauptteil

### 2.1. Bestimmung von Extraktions- und Assoziationskonstanten

Von besonderem Interesse war es, herauszufinden, ob der Schaltvorgang Norbornadien/Quadricyclan auch Unterschiede im Komplexierungsverhalten mit den Alkalimetallkationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  zur Folge hat. Daher wurden die Extraktions- und Assoziationskonstanten  $K_{\text{ex}}$  bzw.  $K_{\text{ass}}$  im System Chloroform/Wasser bestimmt. Das dazu verwendete Verfahren, die Pikrat-Extraktionsmethode, soll deshalb hier kurz vorgestellt werden.

#### 2.1.1. Das chemische Gleichgewicht bei Extraktionsexperimenten<sup>[22]</sup>

Bei der Extraktion von Metallsalzen  $\text{M}^+\text{A}^-$  aus einer wässrigen Lösung in ein organisches Lösungsmittel mit Hilfe eines Liganden L spielen sowohl Verteilungsgleichgewichte der beteiligten Teilchensorten zwischen wässriger und organischer Phase als auch die Assoziationsgleichgewichte zwischen Metallion und Ligand in beiden Phasen eine Rolle. *Abbildung 4* gibt Aufschluß über die verschiedenen Vorgänge, die sich in diesem System abspielen. Hierbei beziehen sich die Indices (aq) bzw. (org) auf die wässrige bzw. die organische Phase.



**Abbildung 4:** Übersicht über die bei der Extraktion von Metallsalzen  $M^+A^-$  auftretenden Assoziations- und Verteilungsgleichgewichte

Nach dem Massenwirkungsgesetz lassen sich für diese Einzelgleichgewichte die Abhängigkeiten von den Konzentrationen der beteiligten Moleküle bzw. Ionen aufstellen. Die Verteilung des reinen Metallsalzes ( $K_{ex}(MA)$ ), des reinen Liganden ( $K_d(L)$ ) und des Komplexes ( $K_{ex}(LMA)$ ) wird jeweils durch eine Konstante beschrieben:

$$K_{ex}(MA) = \frac{[MA_{(org)}]}{[M_{(aq)}^+][A_{(aq)}^-]} \quad (1)$$

$$K_d = \frac{[L_{(org)}]}{[L_{(aq)}]} \quad (2)$$

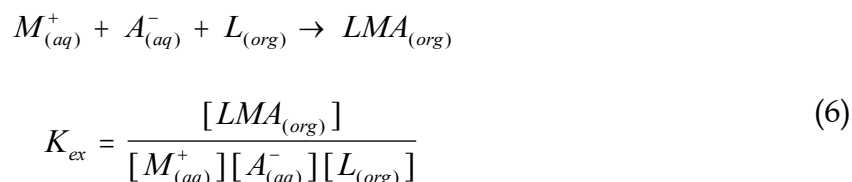
$$K_{ex}(MLA) = \frac{[LMA_{(org)}]}{[LM_{(aq)}^+][A_{(aq)}^-]} \quad (3)$$

Ebenso können für die Assoziationsgleichgewichte in beiden Phasen die zugehörigen Konstanten formuliert werden:

$$K_{ML} = \frac{[LM_{(aq)}^+]}{[M_{(aq)}^+][L_{(aq)}]} \quad (4)$$

$$K_{ass} = \frac{[LMA_{(org)}]}{[MA_{(org)}][L_{(org)}]} \quad (5)$$

Der Extraktion eines Metallsalzes  $M^+A^-$  aus einer wässrigen Lösung in eine organische Phase liegt folgende Gesamtreaktion zugrunde, für die man ebenfalls nach dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante formulieren kann, die Extraktionskonstante genannt wird:



### 2.1.2. Ermittlung von Assoziationskonstanten durch Extraktionsexperimente

Das Prinzip der Bestimmung von Assoziationskonstanten von Kationen und Liganden in organischen Lösungsmitteln beruht auf der Extraktion eines geeigneten Metallsalzes aus einer wässrigen Lösung in die organische Phase, in der die Konzentration des Komplexes detektiert werden kann. Die Detektion kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Das Salz sollte in der Weise gewählt werden, daß die Berechnung der Konzentration über eine physikalisch meßbare Größe des Kations oder des Anions erfolgen kann. Solche Eigenschaften sind z.B. NMR-Signale oder Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich.

Bei einer Detektion mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wird das molare Verhältnis von Ligand und Gast durch die Auswertung der jeweiligen Integralverhältnisse der betreffenden Peaks bestimmt. Als Beispiel hierfür können die von D.J. CRAM berichte-

ten Extraktionen von *tert*-Butylammoniumsalzen<sup>[23][24]</sup> mit verschiedenen Coronanden angeführt werden, bei denen die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der *tert*-Butylprotonen des Kations und diejenigen des Wirtes zur Ermittlung des molaren Verhältnisses herangezogen wurden.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Konzentration eröffnet die Auswertung von definierten UV/Vis-Absorptionsbanden geeigneter Gegenanionen nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz:

$$E = \varepsilon c d \quad (7)$$

$$c = \frac{E}{\varepsilon d} \quad (7b)$$

Hierbei wird die Extinktion  $E$  mit einem Spektralphotometer gemessen und mit Hilfe des bekannten molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  und der Dicke  $d$  der Meßküvette die Konzentration berechnet. Dieses Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Als geeignetes Gegenion bietet sich das Pikration (2,4,6-Trinitrophenolat) an, weil es eine starke Absorptionsbande bei ca. 370 nm aufweist und die benötigten Lösungen der Alkalimetallpikrate leicht hergestellt werden können. In der Literatur finden sich viele Beispiele für Extraktionsversuche mit Pikratsalzen, von denen hier nur einige exemplarisch angeführt werden können. So wurden schon zu Beginn der siebziger Jahre Kronenether und ihre Derivate als leistungsfähige Komplexliganden eingesetzt und z.B. von FRENSDORFF<sup>[25]</sup>, IWACHIDO<sup>[26]</sup> oder WONG<sup>[27]</sup> eingehend untersucht.

Zur Bestimmung der Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  und damit auch der Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  in Chloroform wurde die Auswertungsmethode nach CRAM<sup>[28][29]</sup> angewandt. Hierfür werden die Ausgangskonzentrationen des Salzes in der wäßrigen Phase ( $[M^+]_{\text{(aq)}}_{\text{Anfang}}$ ) und des Liganden in der organischen Phase ( $[L_{\text{(org)}}]_{\text{Anfang}}$ ) sowie das molare Verhältnis  $R$  von komplexiertem Ion zum Liganden in der organischen Phase nach dem Ausschütteln benötigt. Für den Fall, daß die Volumina der beiden Phasen

gleich sind, ergibt sich der Wert der Extraktionskonstante dann aus folgender Beziehung:

$$K_{ex} = \frac{R}{(1 - R) ([M_{(aq)}^+]_{Anfang} - R [L_{(org)}]_{Anfang})^2} \quad (8)$$

Die Assoziationskonstante  $K_{ass}$  ergibt sich aus der Extraktionskonstante  $K_{ex}$ , wenn die Extraktionskonstante des reinen Metallsalzes  $K_{ex}(MA)$  bekannt ist, nach folgendem Zusammenhang:

$$K_{ass} = \frac{K_{ex}}{K_{ex}(MA)} \quad (9)$$

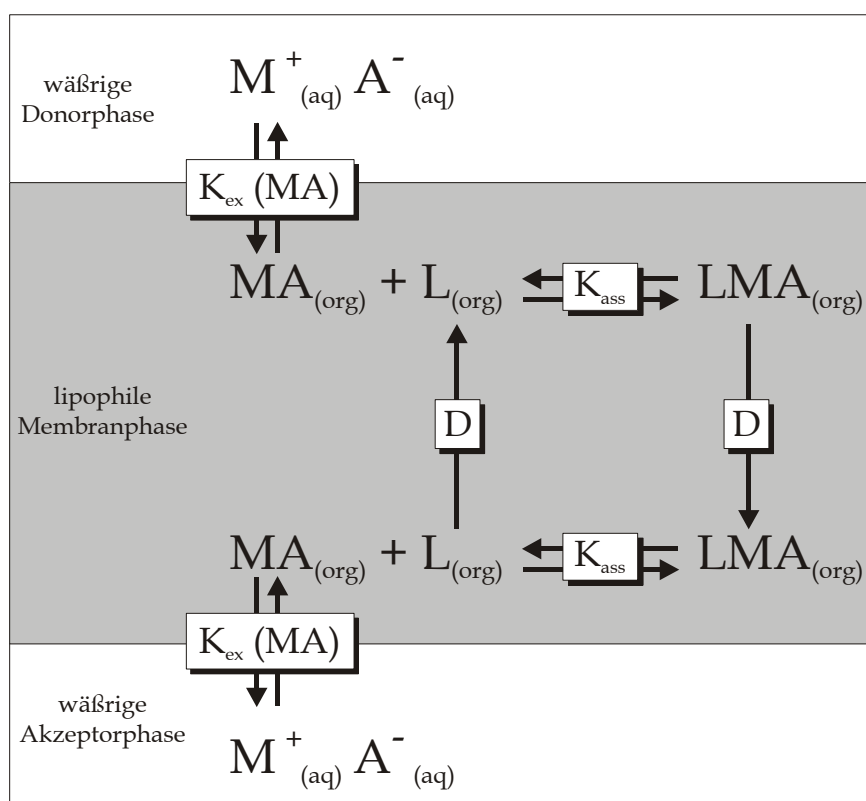
Die Extraktionskonstanten der Alkalimetallpikrate können der Literatur<sup>[30]</sup> entnommen werden:

**Tabelle 1:** Extraktionskonstanten  $K_{ex}(MA)$  der untersuchten reinen Alkalimetallpikrate

Kation	$K_{ex}(MA) [10^{-3} \text{ L mol}^{-1}]$
$\text{Li}^+$	1,42
$\text{Na}^+$	1,74
$\text{K}^+$	2,55
$\text{Cs}^+$	6,60

## 2.2. Untersuchung der Transporteigenschaften

Zur Untersuchung des Transports von Kationen durch lipophile Membranen werden die synthetisierten Carriermoleküle in eine Membran eingebracht, die zwei wässrige Phasen trennt. Auch hier spielen wie bei den Extraktionsexperimenten wiederum Verteilungs- und Assoziationsgleichgewichte eine Rolle. Dazu kommen hier jedoch noch die Diffusionsphänomene des Komplexes innerhalb der Membranphase. Ein vollständiger Transportzyklus besteht also vereinfacht aus mehreren aneinandergereihten Gleichgewichten<sup>[31]</sup>: Der Verteilung des Metallsalzes  $M^+A^-$  zwischen wässriger Donorphase und Membranphase folgt die Assoziation des Komplexes mit dem Liganden  $L$ , die Diffusion des Komplexes in der Membranphase, die nachfolgenden Dissoziation und schließlich die Verteilung zwischen Membranphase und wässriger Akzeptorphase. Diese Vorgänge werden in folgender *Abbildung 5* zusammengefaßt:



**Abbildung 5:** Gleichgewichte beim Transport durch eine lipophile Membran



### 2.2.1. Theoretische Grundlage des Verfahrens: Die Fluß-Gleichung<sup>[32]</sup>

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei den oben beschriebenen Transportvorgängen ist die Diffusion des Ligand-Substrat-Komplexes durch die lipophile Membranphase. Die Verteilungsgleichgewichte zwischen den wäßrigen Phasen und der Membran sowie die Assoziations- und Dissoziationsvorgänge verlaufen demgegenüber erheblich schneller. Bei Verwendung von sehr schwach lipophilen Ionen kann man davon ausgehen, daß der Transport ausschließlich über den Komplex mit dem Carrier abläuft, so daß der Transport über das freie Salz vernachlässigt werden kann. Der Fluß der Kationen wird dann durch das 1. FICKsche Gesetz beschrieben:

$$J_{(M^+)} = \frac{D}{d} ([LMA_{(org,D)}] - [LMA_{(org,A)}]) \quad (10)$$

$J_{(M^+)}$  = Kationenfluß;  $D$  = Diffusionskoeffizient;  $d$  = Dicke der Membran;  
 $[LMA_{(org,D)}]$  = Konzentration des Komplexes in der Membran an der Grenzfläche zur Donorphase;  $[LMA_{(org,A)}]$  = Konzentration des Komplexes in der Membran an der Grenzfläche zur Akzeptorphase

In den hier beschriebenen Fällen werden ausschließlich einwertige Kationen (und Anionen) transportiert, die von Liganden in 1 : 1-Stöchiometrie komplexiert werden. Daher kann man die Konzentration des Komplexes in der Membranphase auch unter Verwendung der Verteilungs- und Assoziationskonstanten durch die Konzentrationen der wäßrigen Phasen ausdrücken:

$$K_{ex} = K_{ass} \cdot K_{ex}(MA) \quad (9)$$

$$J_{M^+} = \frac{D}{2d} \left( -K_{ex} [MA_{(D)}]^2 + \sqrt{(K_{ex} [MA_{(D)}]^2)^2 + 4K_{ex} [MA_{(D)}]^2 [L_{(org)}]_0} \right. \\ \left. + K_{ex} [MA_{(A)}]^2 - \sqrt{(K_{ex} [MA_{(A)}]^2)^2 + 4K_{ex} [MA_{(A)}]^2 [L_{(org)}]_0} \right) \quad (11)$$

$[MA_{(D)}]$  bzw.  $[MA_{(A)}]$  = Konzentrationen der wäßrigen Phasen;  $[L_{(org)}]_0$  = Anfangskonzentration des Carriers in der Membranphase

Aus dieser Gleichung kann man erkennen, daß es sich beim carrierunterstützten Transport durch lipophile Membranen um ein Zusammenspiel aus Extraktion und Diffusion handelt. Die Extraktionsfähigkeit des Liganden wird dabei durch die Extraktionskonstante  $K_{\text{ex}}$  und die Diffusionsgeschwindigkeit durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  beschrieben. Während die Abhängigkeit des Kationenflusses vom Diffusionskoeffizienten linear ist, ist die Abhängigkeit von der Extraktionskonstanten komplexer.

Es existiert eine optimale Extraktionsleistung, bei der der Fluß ein Maximum durchläuft. Bei zu kleiner Extraktionskonstante verlangsamt sich der Transport gegenüber dem Optimum dadurch, daß weniger Kationen aus der Donorphase extrahiert werden. Bei zu großer Extraktionskonstante sinkt die Tendenz des Liganden, das einmal komplexierte Kation an der Grenzfläche zur Akzeptorphase auch wieder abzugeben. Dadurch sättigt sich die Membran mit dem Komplex, und damit verringert sich der Konzentrationsgradient als treibende Kraft des Transports. Dieser Umstand kann auch direkt am 1. FICKschen Gesetz verdeutlicht werden: Für den Fall, daß  $K_{\text{ex}}$  zu klein ist, sinkt die Konzentration des Komplexes an der Grenze zur Donorphase. Wenn  $K_{\text{ex}}$  zu groß wird, dann steigt die Konzentration des Komplexes an der Grenze zur Akzeptorphase. In beiden Fällen sinkt der Konzentrationsgradient unter den optimalen Wert.

Ein weiterer Faktor, der für die Komplexierungseigenschaften eine wichtige Rolle spielt, ist die Ligandtopologie. In der supramolekularen Chemie werden Liganden in Coronanden, Kryptanden und Podanden eingeteilt. Coronanden und Kryptanden besitzen gegenüber den Podanden eine erheblich stärker ausgeprägte Rigidität und Präorganisation. Dies hat als entropischer Effekt Einfluß auf die thermodynamische Stabilität der Komplexe. Bei Podanden wird der nötige Hohlraum direkt während der Komplexierung aufgebaut<sup>[33]</sup>. Dadurch wird die Entropie des Liganden stark herabgesetzt, mit der Folge, daß sich die freie Standardbildungsenthalpie ( $\Delta G^0$ ) verringert.

Daher bilden rigide, stark präorganisierte Liganden meist sehr viel stabilere Komplexe als flexible Podanden. Auch die Selektivität in bezug auf die Kationengröße (molekulare Erkennung) ist hier stärker ausgeprägt. Demgegenüber ist die Geschwindigkeit der Komplexbildung bei flexiblen Systemen meist höher als bei starren Ligandtypen (kinetische Komplexstabilität).

Dementsprechend unterscheiden sich auch die Einsatzgebiete von starren und flexiblen Ligandsystemen: Kryptanden sind hochselektive Liganden, die thermodynamisch extrem stabile Komplexe bilden, deren Bildungsgeschwindigkeit jedoch relativ gering ist. Ein solches System ist ein idealer Kationenrezeptor. Für den Einsatz als Carrier sind diese Ligandtypen weniger geeignet, weil die Extraktionskonstante sehr weit oberhalb des optimalen Bereichs liegt (s.o.). Von einem idealen Kationencarrier wird hingegen gefordert, daß er die zu transportierenden Ionen schnell aufnimmt, dabei aber keine allzu stabilen Komplexe bildet, damit das Ion an der Akzeptorphase wieder schnell abgegeben werden kann. Diese Anforderungen können von einem Podanden erfüllt werden.

Da das verwendete Gegenanion aufgrund der Wahrung der Elektroneutralität ebenfalls durch die Membran transportiert werden muß<sup>[34]</sup>, ergibt sich ein weiterer Einfluß auf die Transportgeschwindigkeit. Salze, die Anionen mit unterschiedlicher Lipophilie und Größe enthalten, werden verschieden schnell transportiert<sup>[35]</sup>. Auch die Blindtransportrate (Transport des freien Salzes ohne Beteiligung des Carriers) kann im Extremfall nicht mehr vernachlässigt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit kommt bei allen hier beschriebenen Messungen das wenig lipophile Nitrat-Anion zum Einsatz.

### 2.2.2. Durchführung von Transportexperimenten<sup>[36]</sup>

Mit Hilfe von Transportversuchen soll vor allem geklärt werden, ob sich die Transportleistung der Norbornadien- und Quadricyclanderivate hinreichend unterscheidet. Ein solcher Unterschied ist eine der wesentlichen Voraussetzungen für einen Einsatz als aktiver Ionencarrier. Außerdem wird untersucht, ob man aus den Ergebnissen der Extraktionsversuche auf das Transportverhalten schließen kann. Zur Untersuchung der Transporteigenschaften sollen die synthetisierten Ionencarrier in eine lipophile Membran eingebracht werden, die zwei wässrige Phasen voneinander trennt. Die hier dargestellten Transportexperimente sind ausschließlich passiv, d.h. die wässrige Donorphase enthält eine konzentrierte Salzlösung ( $c = 0,15 \text{ M}$ ), während destilliertes Wasser (Seralpur®) die Akzeptorphase bildet. Der beobachtete Transport erfolgt somit in Richtung des Konzentrationsgradienten. Die Detektion kann konduktometrisch durch die kontinuierliche Aufzeichnung der Leitfähigkeit in der Akzeptorphase erfolgen. In verdünnten Lösungen kann die zur Auswertung benötigte Salzkonzentration in der Akzeptorphase mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden:

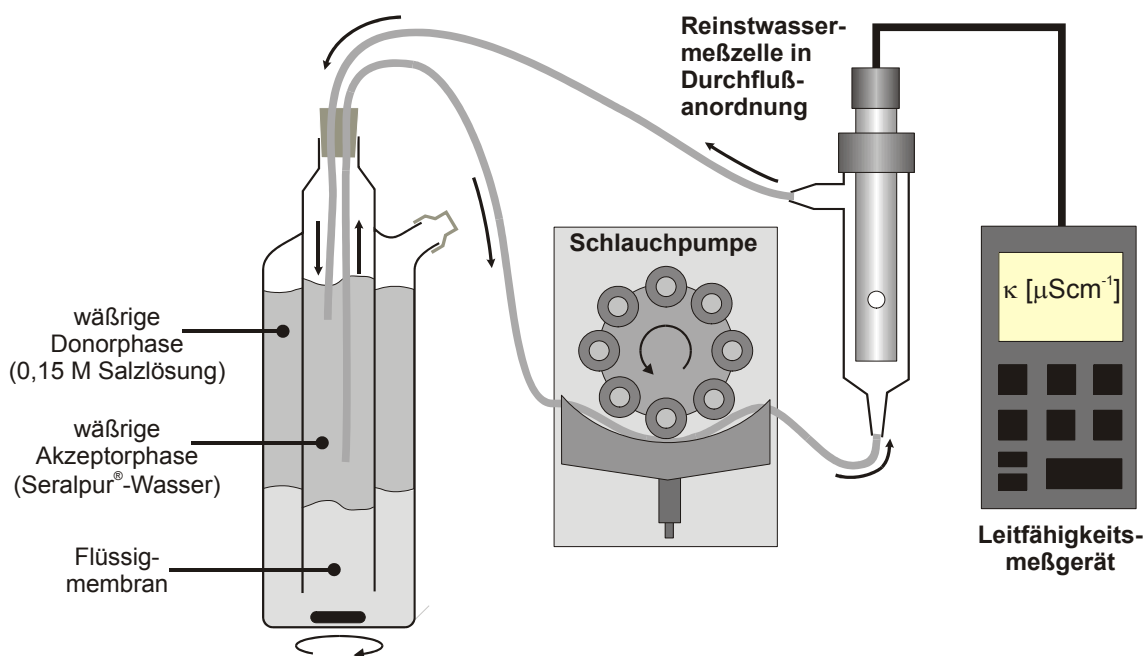
$$[MA_{(A)}] = \frac{\kappa_{(A)} \cdot 1000}{\Lambda_0^+ \cdot \Lambda_0^-} \quad (12)$$

$\kappa_{(A)}$  = Leitfähigkeit in der Akzeptorphase [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ];  $\Lambda_0$  = Ionenäquivalentleitfähigkeiten der beteiligten Ionen

Zur experimentellen Umsetzung dieser Versuchsanordnung bieten sich zwei Möglichkeiten an:

Die erste Möglichkeit besteht in einer Flüssigmembran, die aus einer Lösung des Ionencarriers in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (z.B. Chloroform) besteht. Man bezeichnet diese Form der Membran auch als "bulk liquid membrane" (BLM). Experimentell wird dies entweder mit einem U-Rohr oder einer Doppelwandapparatur (Abbildung 6) realisiert. Die Flüssigmembran läßt sich z.B. mit Hilfe eines

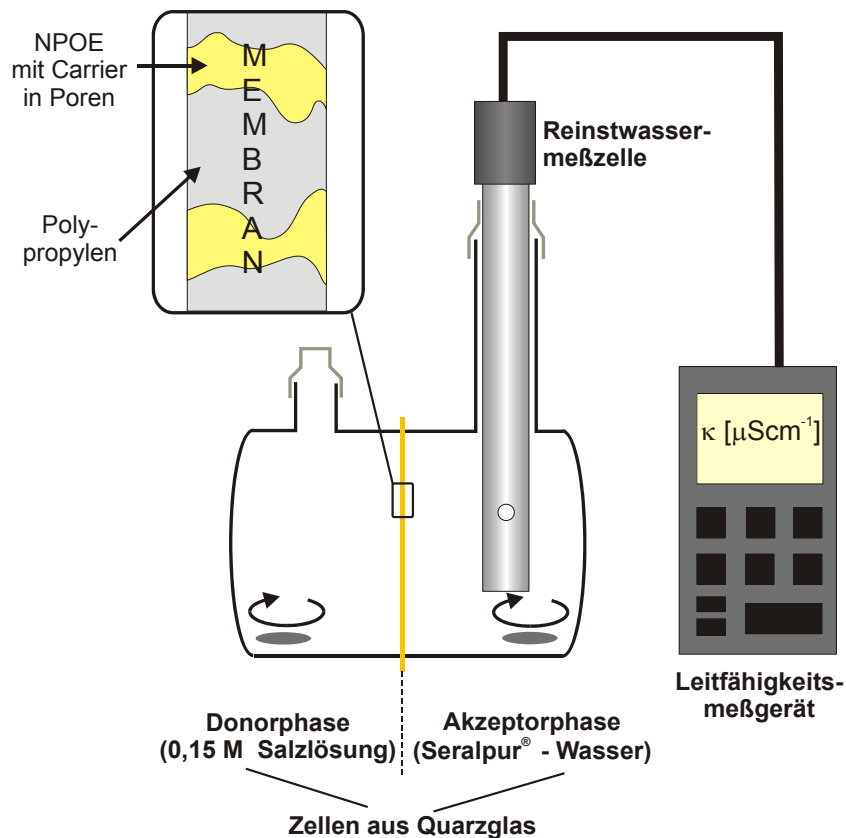
Magnetrührers durchmischen. Der große Vorteil dieser Variante besteht darin, daß neben der Diffusion auch die Konvektion zum Transport genutzt werden kann. Auf diese Weise können z.T. sehr hohe Transportraten beobachtet werden. Die wäßrige Phase wird hierbei mit einer Schlauchpumpe im Kreis gepumpt, weil sie durch die Phasengrenze hindurch vom Magnetrührer fast nicht durchmischt wird. Die Nachteile dieser Methode liegen vor allem im hohen Bedarf an Carriersubstanz, in der hohen Blindtransportrate mancher Lösungsmittel und im apparativen Bereich (Stabilität der Pumpschläuche, Reproduzierbarkeit, Verdunstung etc.). Daher wurde abgesehen von einigen Vorversuchen die zweite experimentelle Möglichkeit angewandt.



**Abbildung 6:** Experimenteller Aufbau für die Durchführung von Transportexperimenten mit einer bulk liquid membrane (BLM)

Die zweite Möglichkeit wird als "supported liquid membrane" (SLM) bezeichnet. Hierbei wird eine Lösung der Carriersubstanz in einem organischen Lösungsmittel (hier: *o*-Nitrophenyloctylether, NPOE) auf eine poröse Polymerfolie ("support") aufgetragen. Auf diese Weise erhält die an sich flüssige Membran eine stabile äußere Form. Diese Membran wird zwischen zwei Halbzellen aus Quarzglas eingespannt, in die die wäßrigen Donor- und Akzeptorphasen eingefüllt werden (Abbildung 7). Die beiden

wäßrigen Phasen können ausreichend mit Magnetrührkernen durchmischt werden. Der Vorteil der Methode liegt in der Einfachheit des experimentellen Aufbaus, der Langlebigkeit der Membran und dem geringen Substanzbedarf. Die Membranen sind sogar in den meisten Fällen wiederverwendbar, wobei die Ergebnisse meist reproduziert werden. In dieser Versuchsanordnung bewirkt nur die Diffusion des Carriers in der Membran den Transport. Daher sind die beobachteten Transportraten zwar oft niedriger als diejenigen, die mit einer BLM-Anordnung gemessen werden, aber die Blindtransportraten sind ebenfalls entsprechend niedrig.



**Abbildung 7:** Experimenteller Aufbau für die Durchführung von Transportexperimenten mit einer supported liquid membrane (SLM)

Bei den hier beschriebenen passiven Ionentransportexperimenten kommt eine konzentrierte Salzlösung ( $c = 0,15 \text{ M}$ ) als Donorphase zum Einsatz. Durch den großen Konzentrationsgradienten zwischen Donor- und Akzeptorphase, verbunden mit der vergleichsweise niedrigen Transportrate, kann man davon ausgehen, daß der Fluß

während des Experiments für längere Zeit konstant bleibt. Diese Annahme wird durch den linearen Anstieg der Leitfähigkeit während der Experimente bestätigt. Unter dieser Annahme kann man den Fluß  $J$  aus der Flußgleichung und der Kenntnis der Austauschfläche und der Ionenkonzentration in der Akzeptorphase  $[MA_{(A)}]$  zum Zeitpunkt  $t$  berechnen:

$$J = \frac{\Delta [MA_{(A)}]}{A \cdot \Delta t} \quad (13)$$

Eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung von Transportexperimenten ist die Langzeitstabilität der verwendeten Membran. Hier spielen mehrere Faktoren eine Rolle: Zum einen würde eine Zersetzung des Carriers unter den Bedingungen des Transports unweigerlich zu einer Verfälschung der Transportergebnisse führen. Falls der Ligand bei der Zersetzung selbst Ionen bildet, würde im Extremfall sogar eine zu hohe Transportleistung vorgetäuscht. Zum anderen muß die Lipophilie des Carriers ausreichend hoch sein, so daß der Ligand nicht während des Experiments langsam aus der Membran ausgewaschen wird. Dabei würde sich die Transportleistung allmählich erniedrigen und beim Erreichen des Verteilungsgleichgewichts auf einen konstanten Wert einpendeln. Um Erkenntnisse über die Stabilität der Membran und auch über den Einfluß des Transports ohne Beteiligung des Carriers zu gewinnen, ist es nötig, eine Reihe von Blindexperimenten durchzuführen.

Zur Bestimmung der Blindtransportwerte wurden zwei verschiedene Typen von Blindexperimenten durchgeführt: Erstens wurde eine "leere" Membran (nur NPOE auf der Polymerfolie) in Transportexperimenten mit Alkalimetallsalzen in der Donorphase getestet, um herauszufinden, ob ein nennenswerter Ionentransport auch ohne Carrier stattfindet. Zweitens wurde mit einer "leeren" Donorphase untersucht, ob die Carrier möglicherweise selbst (z.B. durch Zersetzung o.ä.) Ionen bilden und einen Leitfähigkeitsanstieg hervorrufen. In beiden Fällen konnte ein Leitfähigkeitsanstieg nur in untergeordnetem Maße festgestellt werden. Die Carrier selbst erzeugen überhaupt

keinen Leitfähigkeitsanstieg. Die Transportrate mit Carrier ist gegenüber der Blindtransportrate signifikant erhöht. Außerdem werden Transportexperimente unter gleichen Bedingungen mit mehrfacher Verwendung derselben Membran durchgeführt. Auf diese Weise kann einerseits die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse getestet werden; andererseits kann man herausfinden, ob die Membran auch nach längerer Zeit nicht "ausblutet".

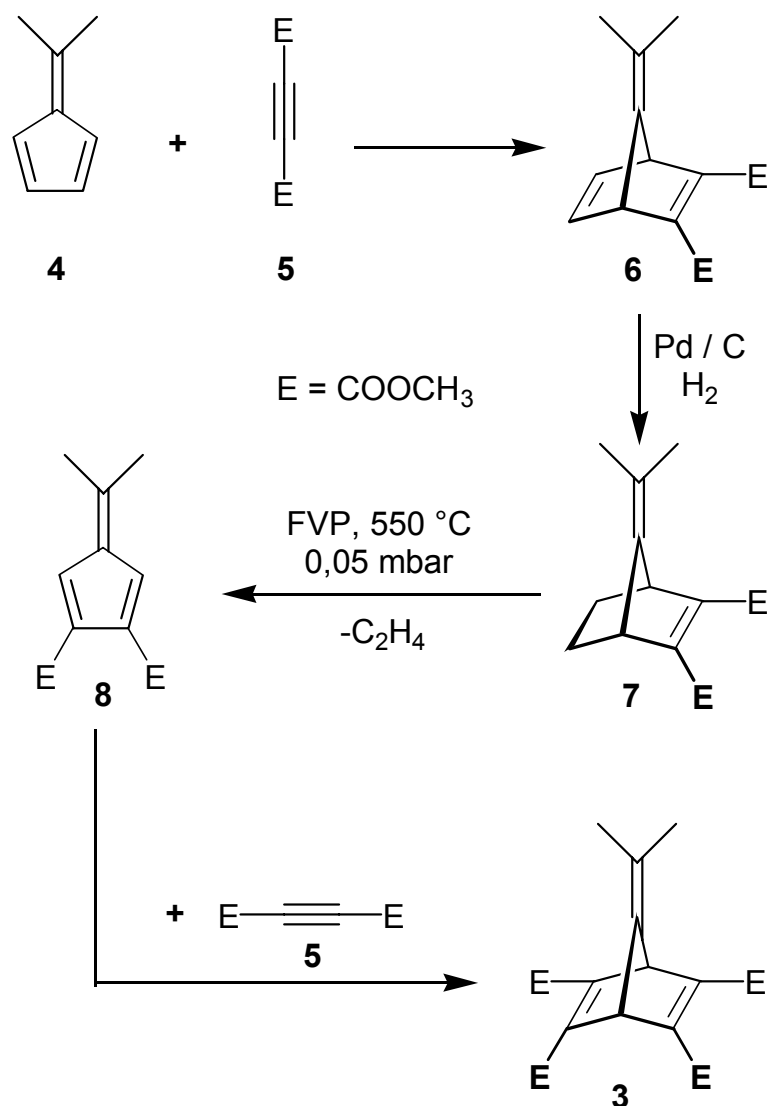


## 2.3. Synthese und Eigenschaften von ethersubstituierten Quadricyclanen und Norbornadienen

### 2.3.1. Synthese der ethersubstituierten Quadricyclane und Norbornadiene

#### 2.3.1.1. Synthese des Norbornadien-2,3,5,6-tetraesters

Die Synthese des symmetrisch substituierten Norbornadienetetraesters **3** geht auf REIF zurück<sup>[37]</sup>. Da sie die Grundlage für alle weiteren synthetisierten Norbornadien- und Quadricyclanderivate darstellt, wird diese Synthese hier noch einmal vorgestellt. Die Synthese geht von 6,6-Dimethylfulven (**4**) aus und verläuft über eine Sequenz aus DIELS-ALDER- und Retro-DIELS-ALDER-Reaktionen. Die Verwendung des Fulvens anstelle von Cyclopentadien ist unumgänglich, weil sich sonst infolge von Umlagerungsreaktionen während der Pyrolyse auch unsymmetrisch substituierte Produkte bilden<sup>[38]</sup>. Das 6,6-Dimethylfulven (**4**) wird zunächst mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) (**5**) in einer DIELS-ALDER-Reaktion zum Norbornadiendiester **6** umgesetzt, der anschließend katalytisch zu **7** hydriert und in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion mit Hilfe einer Flash-Vakuum-Pyrolyse (FVP) zum Fulvendiester **8** gespalten wird. Daran schließt sich eine weitere DIELS-ALDER-Reaktion mit ADM **5** zum Norbornadienetetraester **3** an (*Schema 7*).

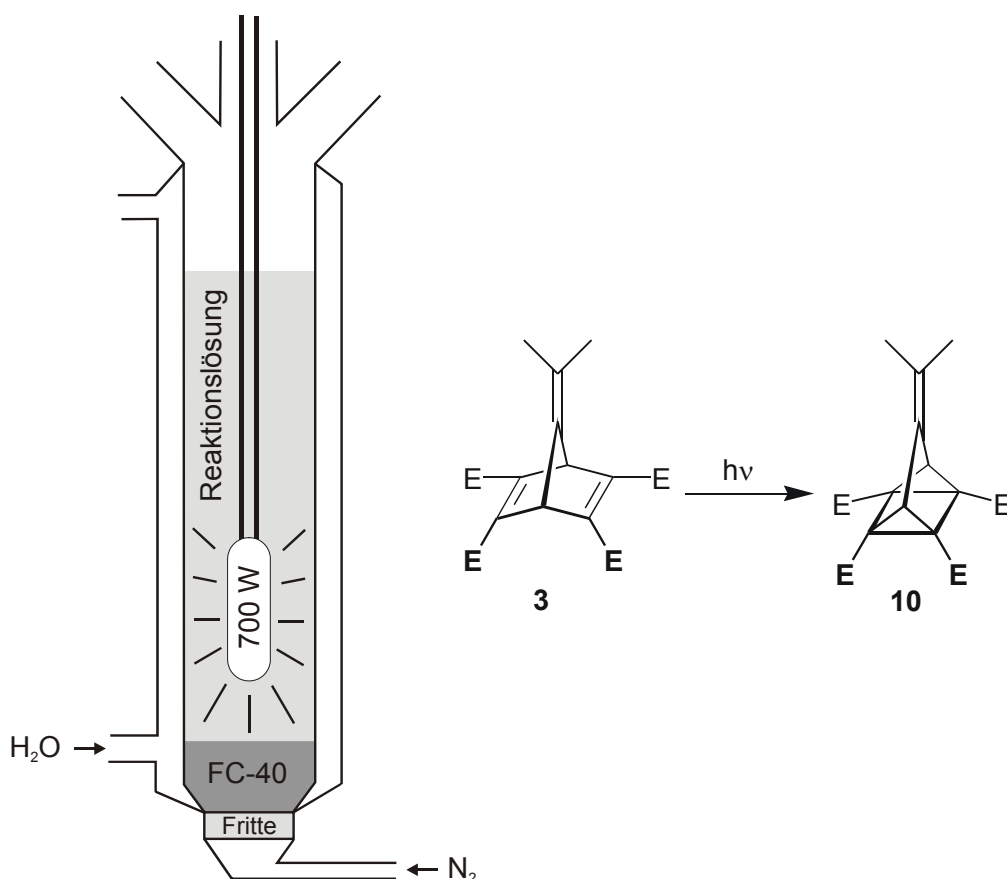


**Schema 7:** Synthese des Norbornadientetraesters **3**

### 2.3.1.2. Synthese des Quadricyclantetraalkohols **9**

Der Norbornadientetraester **3** lässt sich photochemisch zum entsprechenden Quadricyclan-Isomer **10** umwandeln. Bei dieser Reaktion macht sich der Einfluß der Isopropylidengruppe dahingehend bemerkbar, daß die Quantenausbeute gegenüber dem unsubstituierten System deutlich verringert wird<sup>[39]</sup>. Diese Reaktion geht auf STARCK zurück<sup>[40]</sup> und wurde optimiert, indem mit einer stärkeren Quecksilber-

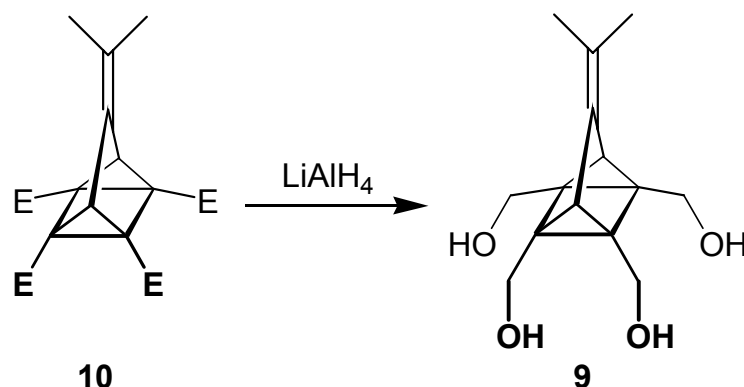
Hochdrucklampe (700 W) gearbeitet wird und auf den empfindlichen Kupferkatalysator (Cu(I)triflat-Benzol-Komplex) verzichtet werden kann. Die Reaktionszeit konnte von über 50 auf 20 Stunden verkürzt werden, wobei sich die Ausbeute mit 77 % kaum verändert hat. Außerdem konnte die Reaktionsführung durch den Einsatz der perfluorierten Verbindung FC-40 als Sperrflüssigkeit deutlich vereinfacht werden (*Schema 8*). Das während der Belichtung auskristallisierende Produkt **10** kann sich nun nicht mehr auf dem Frittenboden absetzen und dadurch die Durchmischung der Reaktionslösung verhindern.



**Schema 8:** Reaktionsapparatur zur Belichtung des Norbornadientetraesters **3** mit Hilfe der perfluorierten Verbindung FC-40 als Sperrflüssigkeit

Der Quadricyclantetraester **10** kann mit Lithiumaluminiumhydrid zum Tetraalkohol **9** reduziert werden (*Schema 9*). STARCK beschreibt den Versuch, auch den Norbornadientetraester **3** mit Lithiumaluminiumhydrid und mit Diisobutylaluminiumhydrid

zum Alkohol zu reduzieren<sup>[41]</sup>. Es konnte dabei jedoch mit keinem der beiden Reduktionsmitteln der Alkohol isoliert werden.

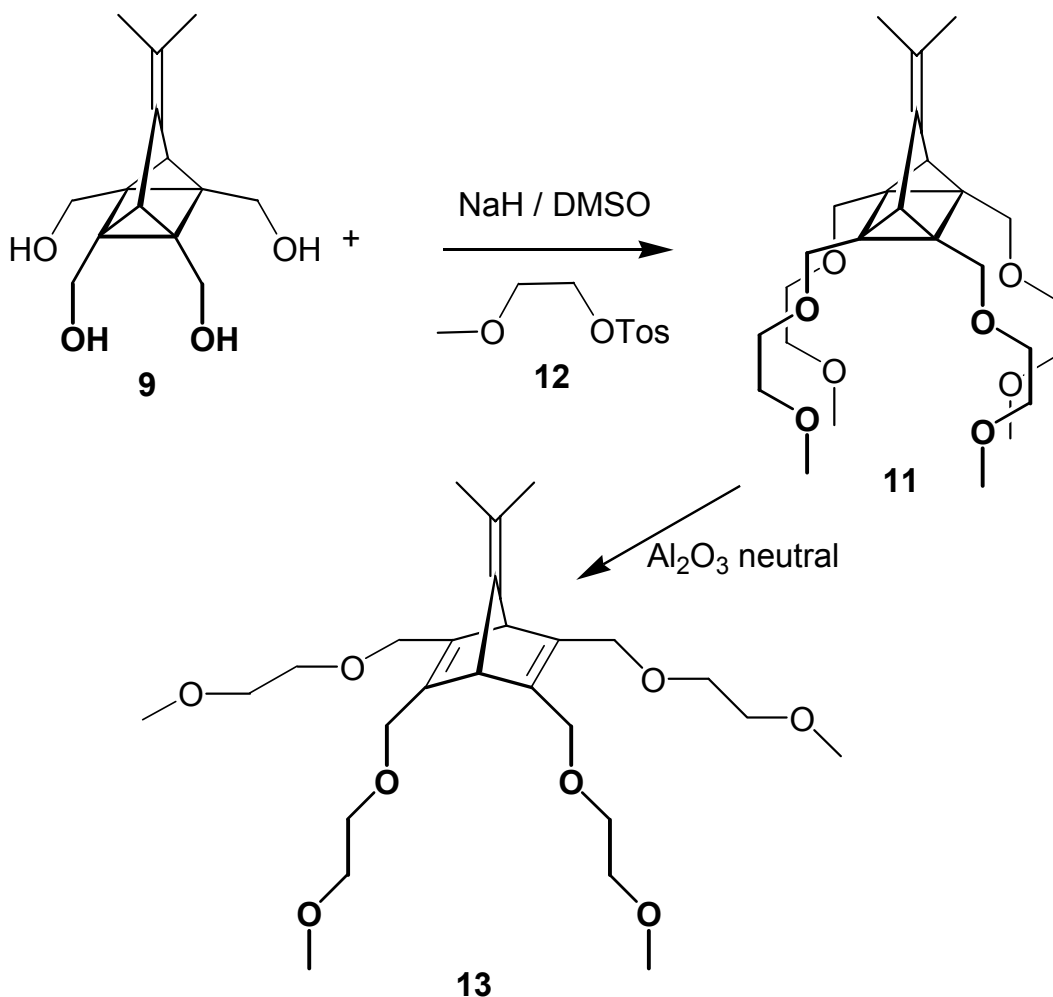


**Schema 9:** Reduktion des Quadricyclantetraesters **10** zum Tetraalkohol **9**

### 2.3.1.3. Synthese der Norbornadien- und Quadricyclanpolyether

Der Tetraalkohol **9** kann durch Reaktion mit einer geeigneten Kupplungskomponente zum Polyether **11** derivatisiert werden. Dazu wird zunächst mit Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid deprotoniert. Das Alkoholat greift anschließend tosyliertes 2-Methoxyethanol **12** nukleophil an. Auf diese Weise können pro Molekül vier 2-Methoxy-ethoxymethylgruppen eingeführt werden, so daß acht Ethersauerstoffatome zur Komplexierung von Metallkationen zur Verfügung stehen. Der Quadricyclanpolyether **11** kann durch Adsorption an neutrales Aluminiumoxid zum Norbornadien **13** isomerisiert werden. Da die Reduktion des Norbornadientetraesters **3** nicht zum Alkohol führt, ist der Norbornadienpolyether **13** nur auf dem Umweg über das Quadricyclanisomer **11** zugänglich (*Schema 10*).

Die beiden Polyether **11** und **13** sind leicht gelbliche ölige Substanzen. Im Falle des Norbornadiens **13** findet innerhalb weniger Stunden eine Braunfärbung statt. Das Quadricyclan **11** zersetzt sich als Reinsubstanz im Verlauf einiger Tage, läßt sich jedoch in verdünnter etherischer Lösung im Kühlschrank einige Wochen aufbewahren.

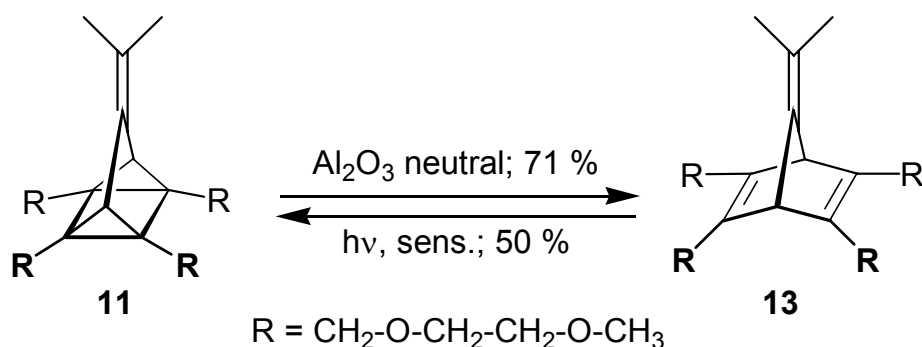


**Schema 10:** Veretherung des Quadricyclantetraalkohols **9** und Öffnung des gebildeten Polyethers **11** zum entsprechenden Norbornadien **13**

#### 2.3.1.4. Schaltvorgänge zwischen dem Quadricyclan **11** und dem Norbornadien **13**

Eine Voraussetzung für die Anwendung als schaltbarer Ionencarrier ist die gegenseitige Umwandelbarkeit des Quadricyclans **11** und des Norbornadiens **13**. Dabei ist es von besonderem Interesse, daß die Schaltvorgänge effizient, mit hohen Ausbeuten und ohne Nebenprodukte ablaufen.

STARCK hat bereits beschrieben, daß sich der Quadricyclanpolyether **11** durch Adsorption an neutrales Aluminiumoxid zum Norbornadienpolyether **13** öffnen läßt<sup>[42]</sup>. Diese Reaktion stellt den bisher einzigen Zugang zum Norbornadienpolyether **13** dar. Durch Elution und anschließende Chromatographie erhält man das Produkt in einer Ausbeute von 71 %. Abgesehen von Resten des Eduktes können keine Nebenprodukte festgestellt werden.



**Schema 11:** Schaltreaktionen zwischen den Polyethern **11** und **13**

Die Rückreaktion gelingt durch Belichtung des Norbornadienpolyethers **13** in Tetrahydrofuran bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einer Quarzapparatur mit Zusatz von Acetophenon als Sensibilisator. Man gelangt zu einem photostationären Gleichgewicht, in dem Edukt und Produkt zu jeweils 50 % enthalten sind. Auch hier können NMR-spektroskopisch keine weiteren Nebenprodukte detektiert werden.

### 2.3.2. Ergebnisse der Extraktionsversuche mit den Polyethern **11** und **13**

Beim Vergleich der ermittelten Assoziationskonstanten fällt auf, daß der Quadricyclanpolyether **11** für alle untersuchten Alkalimetallkationen höhere Assoziationskonstanten aufweist als der entsprechende Norbornadientetraether **13**. Für die Anwendung als schaltbarer Ionencarrier ist dieser Unterschied Vorbedingung. Das Verhältnis  $K_{\text{ass}}$  (Quadricyclan)/ $K_{\text{ass}}$  (Norbornadien) ist für jedes Kation besonders interessant. Dieses Verhältnis nimmt von  $\text{Li}^+$  (Faktor 2,1) zu  $\text{K}^+$  (Faktor 16,1) kontinuierlich zu, um dann zu  $\text{Cs}^+$  wieder stark abzufallen (Faktor 2,7). Offensichtlich ist die Größe des Hohlraums, den die vier Substituenten des Quadricyclans **11** bilden, für die Komplexierung von Kalium am besten geeignet, während Lithium und Natrium zu klein und Cäsium zu groß für den Hohlraum sind.

Die Assoziationskonstanten des Norbornadienpolyethers **13** nehmen dagegen von  $\text{Li}^+$  zu  $\text{Cs}^+$  kontinuierlich ab. Die Extraktionskonstante  $K_{\text{ex}}$  ist zwar für Cäsium größer als für Kalium; dieser Effekt wird jedoch bei der Berechnung der Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  durch den bei Cäsium deutlich größeren Wert für  $K_{\text{ex}}$  (MA) überkompensiert. Die für das Norbornadien **13** insgesamt niedrigen Werte und die fehlende Größenselektivität deuten darauf hin, daß die vier Ethersubstituenten zu weit voneinander entfernt sind, um ein Kation wirksam zu komplexieren. Dies entspricht genau der Planung für einen schaltbaren Ionencarrier. Die Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  und die Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  sind in den folgenden *Tabellen* 2 und 3 zusammengefaßt und werden in den *Abbildungen* 8 und 9 graphisch dargestellt:

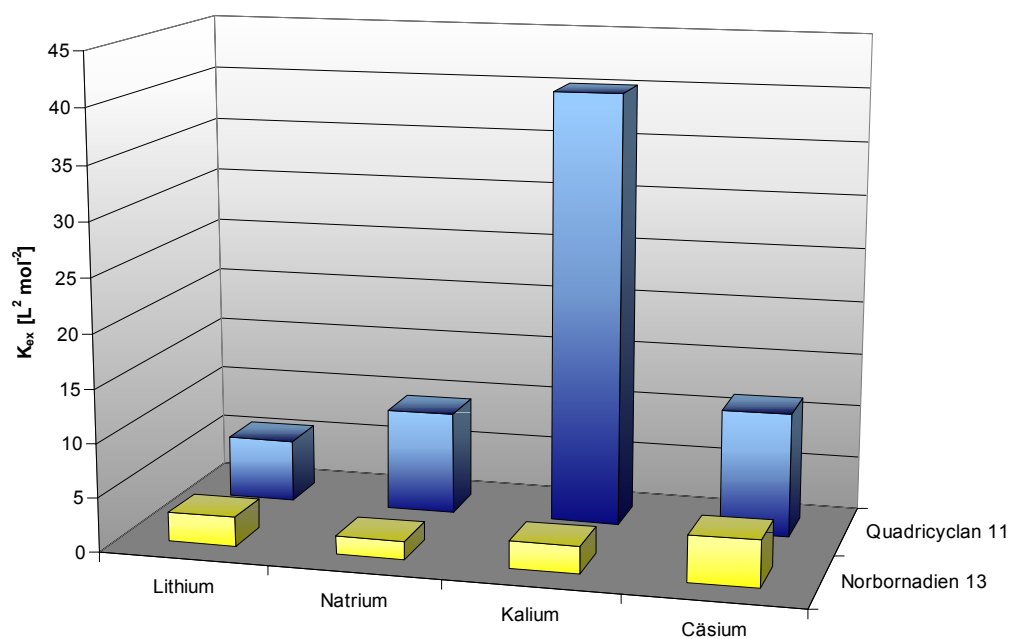
**Tabelle 2:** Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  der Polyether **11** und **13** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ex}}$ für Quadricyclan <b>11</b> [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]	$K_{\text{ex}}$ für Norbornadien <b>13</b> [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	5,81 ± 0,21	2,75 ± 0,04
Na <sup>+</sup>	9,48 ± 0,47	1,72 ± 0,10
K <sup>+</sup>	40,16 ± 1,12	2,47 ± 0,23
Cs <sup>+</sup>	11,55 ± 0,54	4,29 ± 0,35

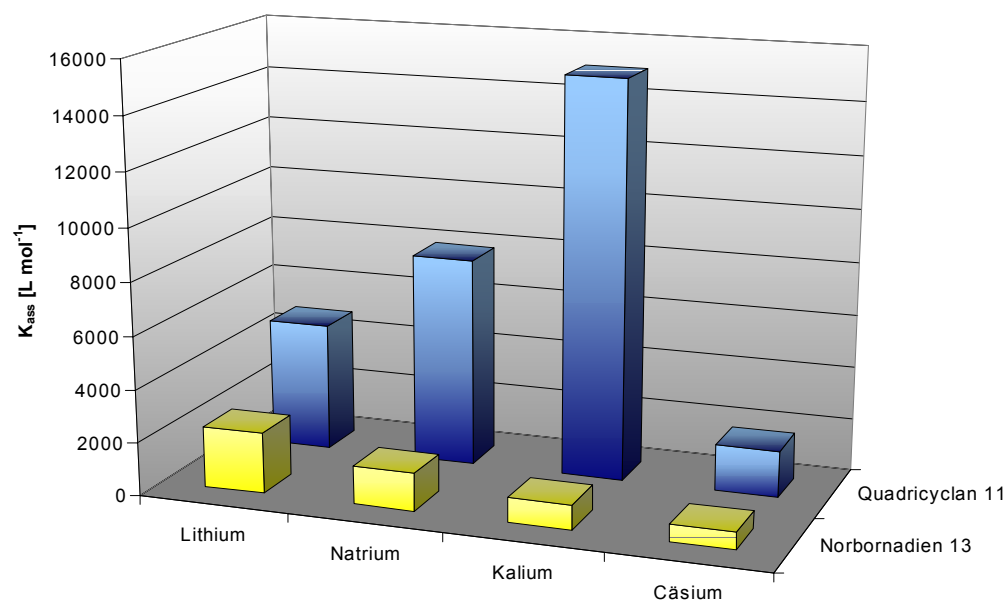
**Tabelle 3:** Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  der Polyether **11** und **13** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ass}}$ für Quadricyclan <b>11</b> [L mol <sup>-1</sup> ]	$K_{\text{ass}}$ für Norbornadien <b>13</b> [L mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{K_{\text{ass}}(\text{Quad.})}{K_{\text{ass}}(\text{Norb.})}$
Li <sup>+</sup>	4842,93 ± 175,49	2295,36 ± 34,22	2,11
Na <sup>+</sup>	7900,16 ± 393,19	1431,35 ± 85,23	5,52
K <sup>+</sup>	15040,99 ± 420,94	931,48 ± 44,82	16,15
Cs <sup>+</sup>	1769,05 ± 62,97	649,46 ± 40,15	2,72





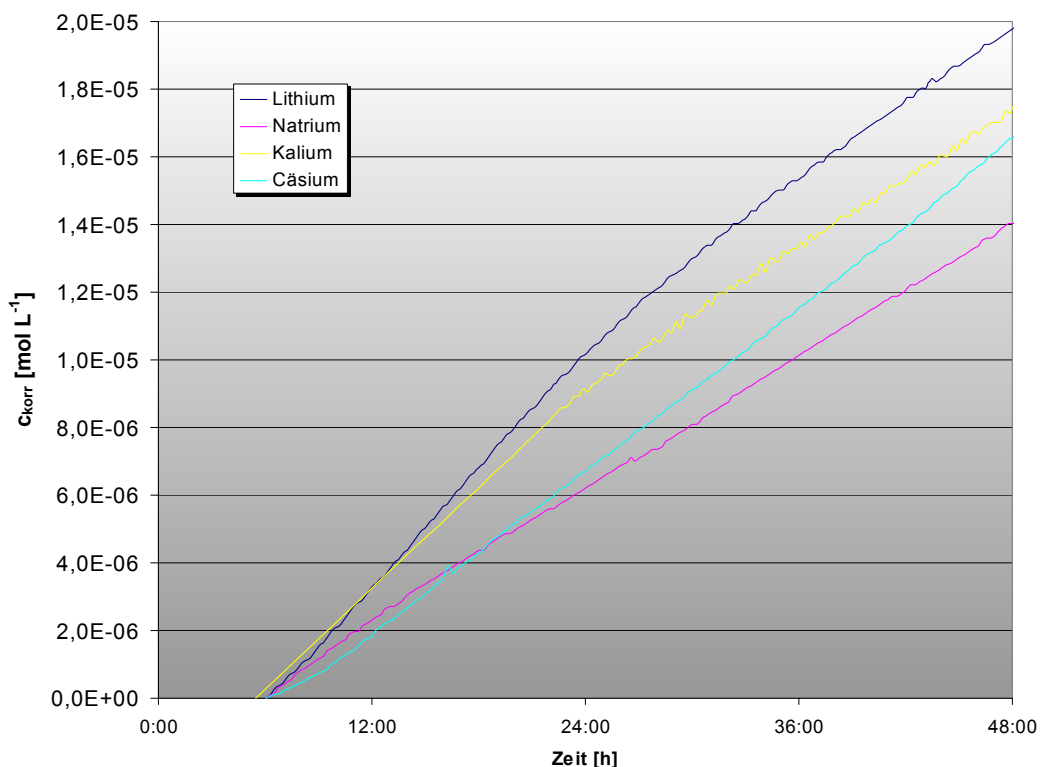
**Abbildung 8:** Extraktionskonstanten  $K_{ex}$  der Polyether **11** und **13** mit Alkalimetallkationen



**Abbildung 9:** Assoziationskonstanten  $K_{ass}$  der Polyether **11** und **13** mit Alkalimetallkationen

### 2.3.3. Ergebnisse der Transportexperimente mit den Polyethern **11** und **13**

Aufgrund ihrer Empfindlichkeit sind die beiden Polyether **11** und **13** für Transportexperimente, die in der Regel zwei bis drei Tage dauern, nicht besonders gut geeignet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist vor allem im Falle des Norbornadiens **13** kaum gegeben; es konnten daher keine Ergebnisse erzielt werden, die über das Stadium von Vorversuchen hinausgehen. Das Quadricyclan **11** ist demgegenüber so stabil, daß sich Transportversuche durchführen lassen. Typische Konzentrations-Zeit-Verläufe in der Akzeptorphase sind in *Abbildung 10* dargestellt. Die Ionengrößen-selektivität ist dabei nicht so stark ausgeprägt, wie es die Unterschiede in den Assoziationskonstanten vermuten lassen. Durch die Einstellung der Grenzflächengleichgewichte und den langsamen Aufbau des Konzentrationsgradienten in der Membran kommt es zu einem nichtlinearen Kurvenverlauf innerhalb der ersten Stunden der Experimente. Zur besseren Vergleichbarkeit der Meßwerte und zum Ausgleich dieser nichtlinearen Einlaufschwankungen wurde die Konzentration zum Zeitpunkt  $t = 6 \text{ h}$  auf den Wert 0 gesetzt.



**Abbildung 10:** Konzentrations-Zeit-Verläufe bei den SLM-Transportexperimenten mit dem Quadricyclanpolyether **11** und Alkalimetallnitraten

Aus diesen Konzentrations-Zeit-Verläufen kann der Ionenfluß berechnet werden. Um Aussagen über die Langzeitstabilität der Membranen treffen zu können, werden verschiedene Werte berechnet. Zum einen der durchschnittliche Ionenfluß  $J_{\text{Gesamt}}$  über die Gesamtlaufzeit ( $\Delta t = 32$  Stunden;  $t_0 = 6$  Stunden) berechnet. Zum anderen werden die durchschnittlichen Ionenflüsse der ersten 16 Stunden ( $J_{16 \text{ A}}$ ;  $\Delta t = 16$  Stunden;  $t_0 = 6$  Stunden) und der darauffolgenden 16 Stunden ( $J_{16 \text{ B}}$ ;  $\Delta t = 16$  Stunden;  $t_0 = 22$  Stunden) angegeben. Im Idealfall eines linearen Konzentrationsanstiegs sollten alle drei Werte gleich sein. Die berechneten Werte sind in *Tabelle 4* zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Ionenflüsse von der Carrierkonzentration in der Membran ist linear<sup>[43]</sup>. Daher werden zur besseren Vergleichbarkeit der Carriertypen untereinander die Ionenflüsse jeweils auf die Carrierkonzentration  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  normiert.

**Tabelle 4:** Ionenflüsse (normiert auf Carrierkonzentration 0,01 mol L<sup>-1</sup>) der Transportexperimente mit dem Quadricyclanpolyether **11** und Alkalimetallnitraten

Kation	J <sub>Gesamt</sub> [10 <sup>-10</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	J <sub>16 A</sub> [10 <sup>-10</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	J <sub>16 B</sub> [10 <sup>-10</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
Li <sup>+</sup>	3,52	4,25	3,31
Na <sup>+</sup>	2,35	2,44	2,25
K <sup>+</sup>	3,07	3,61	2,52
Cs <sup>+</sup>	2,67	2,57	2,77

#### 2.3.4. Zusammenfassung der Eigenschaften der Polyether **11** und **13**

Im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit, den Einsatz in aktiven Transportexperimenten, müssen die synthetisierten Ionencarrier Vorbedingungen erfüllen. Bei den Polyethern **11** und **13**, die eine freie Isopropylidengruppe enthalten, ist dies nur bedingt der Fall. Besonders positiv ist zu vermerken, daß sich das Komplexierungsvermögen von Quadricyclan **11** und Norbornadien **13** hinreichend unterscheidet. Der Quadricyclanpolyether **11** weist eine Größenselektivität für K<sup>+</sup> auf. Das berechnete Verhältnis  $K_{\text{ass}}(\text{Quadricyclan}) / K_{\text{ass}}(\text{Norbornadien})$  weist für K<sup>+</sup> mit 16,1 einen relativ hohen Wert auf. Auch der Schaltvorgang zwischen den beiden Isomeren kann mit moderaten Ausbeuten (50 % bzw. 71 %) durchgeführt werden. Bemerkenswert ist vor allem die Tatsache, daß keine Nebenprodukte detektiert werden können.

Allerdings gibt es bei diesem Carrierpaar auch einige gravierende Nachteile: Die Bedingungen, unter denen die Schaltvorgänge durchgeführt werden (vor allem die Adsorption auf trockenes, neutrales Aluminiumoxid), können nicht quantitativ auf ein Transportexperiment übertragen werden. Für beide Polyether, vor allem jedoch für das Norbornadien **13**, ist zudem die mangelnde Stabilität zu nennen. Beide Substanzen zersetzen sich allmählich. In diesem Zusammenhang rückt die freie Isopropyliden-

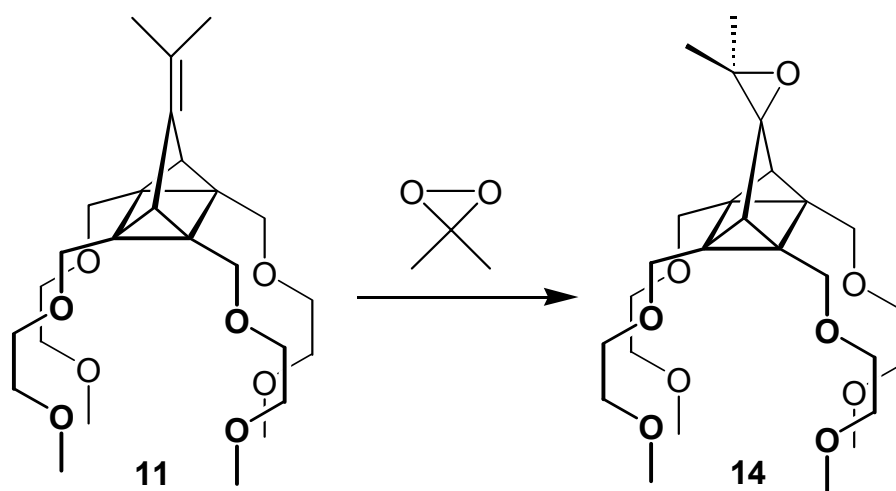
gruppe in den Mittelpunkt des Interesses. Während der ersten Stufen der Synthese kann nicht auf diese Gruppe verzichtet werden, weil sich ansonsten nicht die gewünschten symmetrisch substituierten Produkte bilden. Die Isopropylidengruppe birgt jedoch auch Nachteile. Zum einen wird die Quantenausbeute bei der photochemischen Isomerisierung des Norbornadiens in das Quadricyclan um etwa eine Größenordnung gegenüber dem Stammsystem herabgesetzt<sup>[44]</sup>. Zum anderen sorgt die Konjugation der  $\pi$ -Orbitale der Isopropylidengruppe mit WALSH-Orbitalen des Quadricyclan-Gerüsts für unerwünschte Produkte bei der Reisomerisierung zum Norbornadien. Aus diesen Gründen ist es nötig, diese Doppelbindung zu derivatisieren. Daher wurden im folgenden die Eigenschaften der entsprechenden Epoxide untersucht.

## 2.4. Synthese und Eigenschaften der epoxidierten Quadricyclan- und Norbornadienpolyether

### 2.4.1. Synthese der epoxidierten Quadricyclan- und Norbornadienpolyether

#### 2.4.1.1. Epoxidierung der Isopropylidengruppe

Ein sehr mildes und sauberes Reagenz zur Epoxidierung von Olefinen stellt Dimethyldioxiran dar. Es lässt sich nach einer Methode von ADAM<sup>[45]</sup> aus Aceton durch Oxidation mit Kaliumperoxomonosulfat-Tripelsalz (CAROsche Säure) leicht herstellen und als Lösung in Aceton gut handhaben und aufbewahren. Gegenüber der häufiger eingesetzten *m*-Chlorperbenzoesäure ergibt sich der Vorteil, daß Dimethyldioxiran bei der Epoxidierung zu Aceton abreagiert, das sich sehr leicht im Vakuum entfernen läßt. Im Idealfall ist keine weitere Reinigung des Produktes notwendig. Die Epoxidierung des Quadricyclanpolyethers **11** mit Dimethyldioxiran (*Schema 12*) verläuft quantitativ.



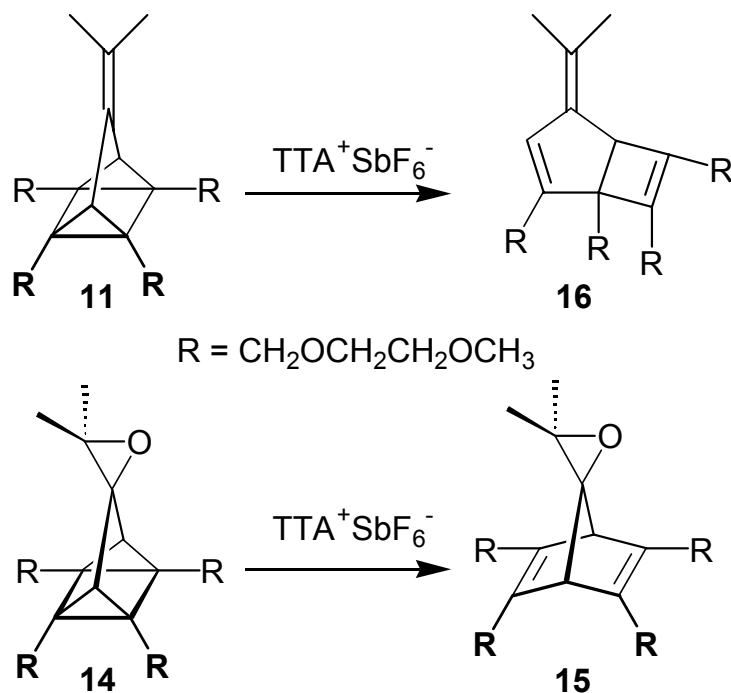
**Schema 12:** Epoxidierung des Quadricyclanpolyethers **11** mit Dimethyldioxiran

Das auf diese Weise quantitativ gebildete Quadricyclanepoxid **14** ist ein nahezu farbloses Öl, das über längere Zeit stabil ist. Die Synthese des entsprechenden Norbornadienisomers **15** ist demgegenüber ungleich aufwendiger. Da eine Epoxidierung des Norbornadienpolyethers **13** aufgrund der zusätzlichen Doppelbindungen zu einem

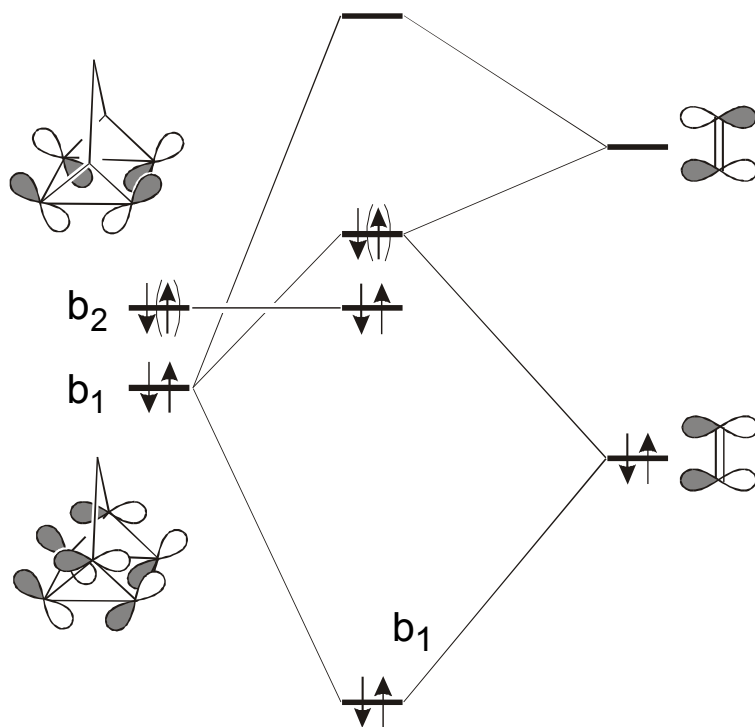
Produktgemisch führen würde, bietet sich wiederum nur die Reisomerisierung des Quadricyclanepoxids **14** an. Dieser Reaktion kommt auch im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als schaltbarer Ionencarrier eine besondere Bedeutung zu. STARCK hat zu diesem Zweck die thermische und katalytische Reisomerisierung der Quadricyclanpolyether untersucht<sup>[46]</sup> und dabei diverse Katalysatorsysteme getestet, die bekanntermaßen Quadricyclane zu Norbornadienen isomerisieren. Die thermische Reisomerisierung unter Flash-Vakuum-Pyrolyse-Bedingungen (400 °C, 0,03 mbar) liefert die Norbornadiene nur in untergeordnetem Maße. Als Katalysatoren kamen Cobalt(II)-Porphyrin-Komplexe<sup>[47]</sup> sowie porphyrinanaloge Co(II)-Komplexe, Stannylene, Germylene und Zinn(II)chlorid<sup>[48]</sup> zum Einsatz. Diese Systeme führten aber für den Polyether **14** nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Der Reaktionsweg, der für das Epoxid schließlich zum Erfolg führte, verlief über Elektronentransferkatalyse<sup>[49]</sup> mit Tris-*p*-tolylaminiumhexafluoroantimonat ( $\text{TTA}^+\text{SbF}_6^-$ ) als Katalysator.

#### 2.4.1.2. Unterschiede in der Produktverteilung bei der radikalkationischen Reisomerisierung<sup>[50]</sup>

Besonders beachtenswert ist bei der katalytischen Reisomerisierung ist die Tatsache, daß diese Reaktion für den Quadricyclanpolyether **11** mit freier Isopropylidengruppe und das epoxidierte Derivat **14** zu unterschiedlichen Produkten führt (*Schema 13*). Im Falle des Epoxides bildet sich das gewünschte Norbornadien **15**, während der Polyether **11** mit freier Isopropylidengruppe zum Bicyclo[3.2.0]heptadienderivat **16** reagiert. Diese experimentellen Beobachtungen lassen sich durch die Konjugation der  $\pi$ -Orbitale der Isopropylidengruppe mit dem  $b_1$ -Orbital des Quadricyclangrundgerüsts erklären<sup>[51]</sup>. Ein entsprechendes MO-Schema ist in *Abbildung 11* wiedergegeben.



**Schema 13:** Verschiedene Produkte bei der radikalkationischen Reisolomerisierung mit Tris-*p*-tolylaminiumhexafluoroantimonat

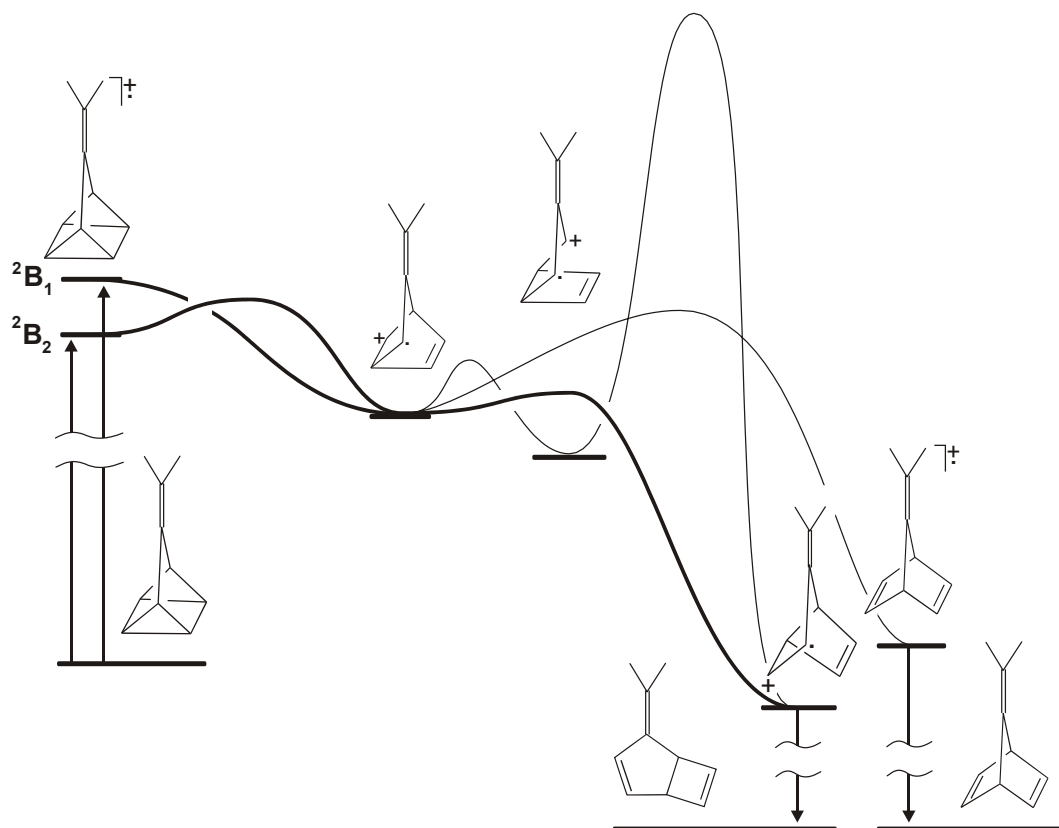


**Abbildung 11:** MO-Schema zur Konjugation einer Doppelbindung mit einem Quadricyclan- $b_1$ -Orbital

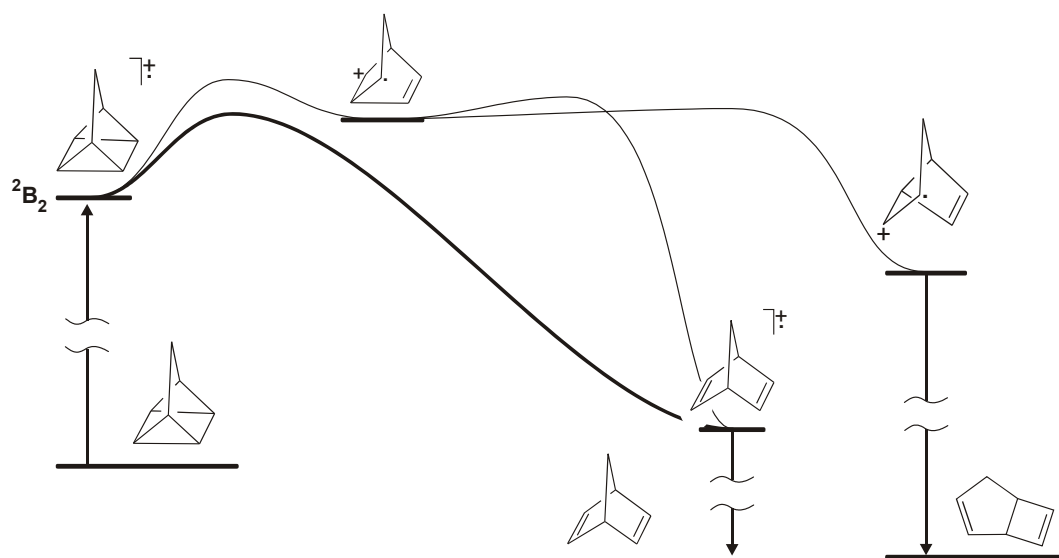


Aus Symmetriegründen überlappen das  $\pi$ - und das  $\pi^*$ -Orbital der Doppelbindung nur mit dem  $b_1$ -Orbital des Quadricyclangerüsts. Durch diese Konjugation wird ein  $b_1$ -Orbital zum HOMO. Dieses Orbital ist in den "lateralen" Bindungen (C2-C1; C2-C7; C4-C5 und C4-C6) bindend, aber antibindend für die Vierringbindungen (C1-C7 und C5-C6). Bei der Überführung in das Radikalkation werden durch die Entfernung eines Elektrons aus diesem Orbital die lateralen Bindungen geschwächt. Im Gegensatz dazu ist im Stammsystem ein  $b_2$ -Orbital das HOMO. Die Entfernung eines Elektrons aus diesem Orbital schwächt die bindende Wechselwirkung, die das Orbital in den Vierringbindungen hat. Da das Epoxid **14** sich wie das Stammsystem verhält, führt die radikalkationische Reiseromerisierung zum erwünschten Norbornadien **15**, während das Derivat **11** mit freier Isopropylidengruppe über den Bruch einer lateralen Bindung zum Bicyclo[3.2.0]heptadienderivat **16** umlagert.

Diese Überlegungen werden durch die quantenmechanische Berechnung<sup>[52]</sup> der Reaktionshyperfläche ausgehend von den jeweiligen Radikalkationen<sup>[53]</sup> mit Dichtefunktionalmethoden<sup>[54]</sup> (B3LYP/3-21G) und ab initio-Methoden (MP2/3-21G)<sup>[55][56]</sup> bestätigt. Dabei wurden mehrere Varianten des Reaktionspfades berechnet, die auch schon in der Literatur diskutiert wurden<sup>[57]</sup>. Sie unterscheiden sich in der Art und der Reihenfolge der gespaltenen Bindungen und damit auch in den z.T. auftretenden Intermediaten (z.B. Trimethylenmethan-Zwischenstufe). Die Ionisierungsenergien wurden mit der OVGF-Methode<sup>[58]</sup> (ROVGF/3-21G//B3LYP/3-21G) berechnet. Eine Übersicht der DFT-Berechnungen ist in den *Abbildungen* 12 und 13 dargestellt. Der energetisch günstigste Reaktionspfad ist jeweils durch eine dickere Linie verdeutlicht. Außer den Ionisierungsenergien sind alle Energiedifferenzen maßstäblich dargestellt.



**Abbildung 12:** B3LYP/3-21G berechnete Energiehyperfläche ausgehend vom Isopropylidenquadricyclanradikalkation.



**Abbildung 13:** B3LYP/3-21G berechnete Energiehyperfläche ausgehend vom Quadricyclanradikalkation.

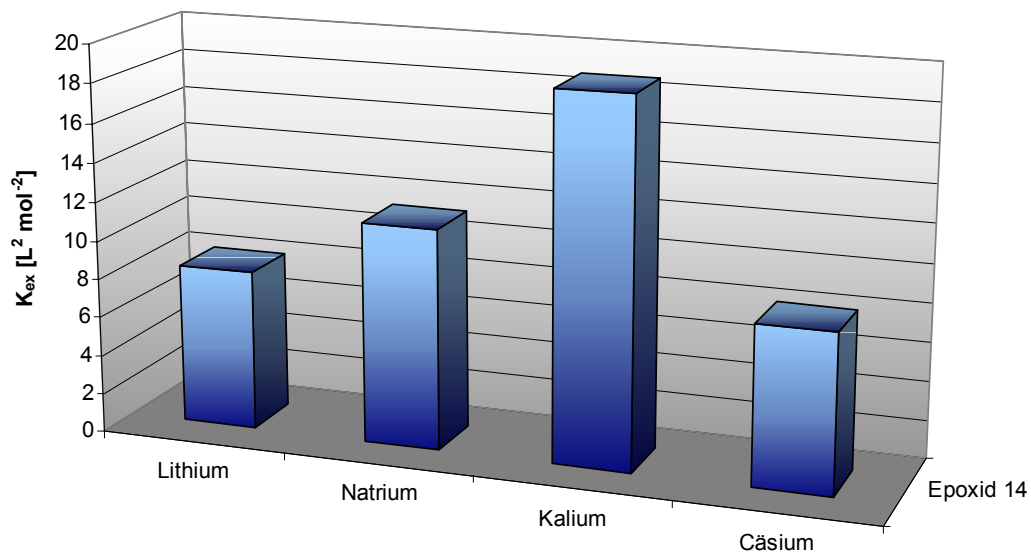
### 2.4.2. Ergebnisse der Extraktionsversuche mit dem Quadricyclan-Epoxid **14**

Bei der Verwendung von  $\text{TTA}^+\text{SbF}_6^-$  zur Öffnung des Quadricyclanepoxids **14** läßt sich NMR-spektroskopisch eine quantitative Umsetzung detektieren. Die Isolierung und Reinigung des Produktes ist jedoch durch die fehlende Detektionsmöglichkeit bei der Chromatographie mit enormen Schwierigkeiten verbunden. Die erhaltene Substanzmenge an Norbornadienepoxid **15** war in keinem Fall ausreichend für die Durchführung von Extraktionsexperimenten. Daher wurde hier nur das Quadricyclanderivat **14** untersucht. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 5* zusammengefaßt.

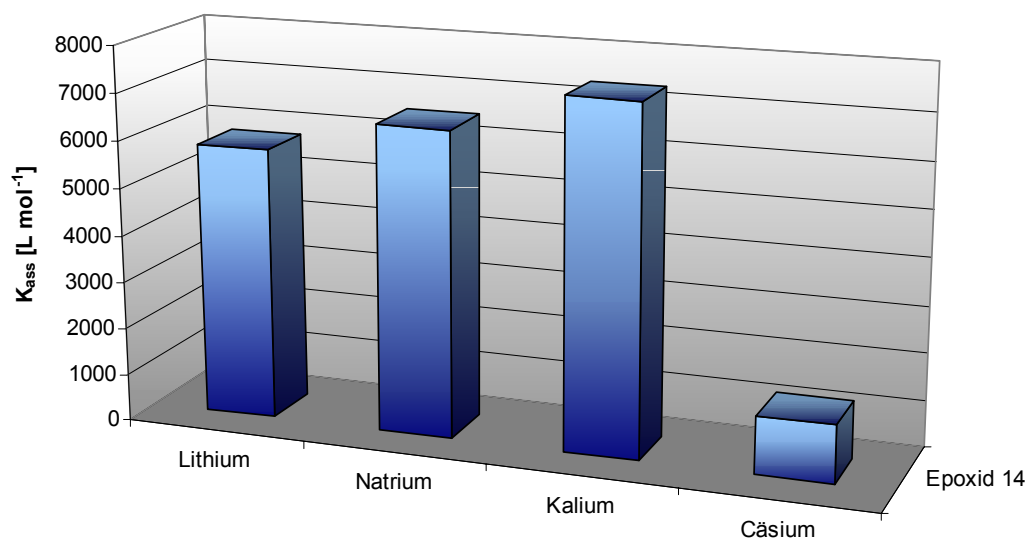
**Tabelle 5:** Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  und Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  des epoxidierten Quadricyclanpolyethers **14** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ex}}$ für Quadricyclan <b>14</b> [L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> ]	$K_{\text{ass}}$ für Quadricyclan <b>14</b> [L mol <sup>-1</sup> ]
Li <sup>+</sup>	8,22 ± 0,75	5788,06 ± 439,20
Na <sup>+</sup>	11,33 ± 0,64	6511,46 ± 367,80
K <sup>+</sup>	18,82 ± 0,15	7380,12 ± 58,02
Cs <sup>+</sup>	8,20 ± 0,81	1242,53 ± 87,07

Beim Vergleich der Assoziationskonstanten mit denen des nicht epoxidierten Quadricyclanpolyethers **11** fällt auf, daß die Werte insgesamt niedriger sind und daß auch die Größenselektivität für K<sup>+</sup> nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Während Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> sehr ähnliche Assoziationskonstanten aufweisen, ergibt sich für Cs<sup>+</sup> ein etwa um den Faktor 5 kleinerer Wert. Der Effekt, daß Li<sup>+</sup> zu klein für den vom Liganden gebildeten Hohlraum ist, ist beim Epoxid **14** offensichtlich nicht so stark ausgeprägt wie beim Polyether **11**. Die Ionengröße spielt hier erst bei Cs<sup>+</sup> eine wesentliche Rolle. Die Extraktions- und Assoziationskonstanten sind in graphischer Form in den folgenden *Abbildungen 14 und 15* zusammengestellt.



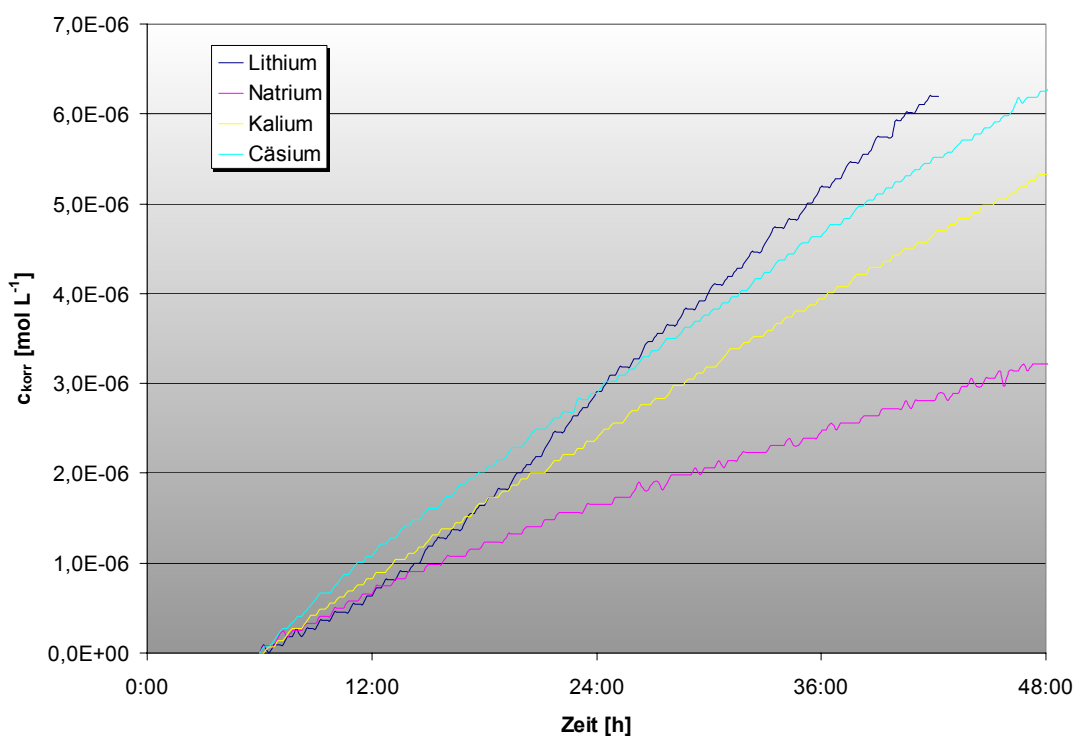
**Abbildung 14:** Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  des epoxidierten Quadricyclanpolyethers **14** mit Alkalimetallkationen



**Abbildung 15:** Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  des epoxidierten Quadricyclanpolyethers **14** mit Alkalimetallkationen

### 2.4.3. Transportexperimente mit dem epoxidierten Quadricyclanpolyether 14

Da das Epoxid **14** im Gegensatz zu den Derivaten mit freier Isopropyliden-  
gruppe langzeitstabil ist, lassen sich Transportexperimente mit der SLM-Methode  
problemlos durchführen. Bei den in *Abbildung 16* dargestellten Konzentrationsverlaufs-  
kurven sind wiederum zur besseren Vergleichbarkeit zum Zeitpunkt  $t = 6$  h die Kon-  
zentrationen auf den Wert 0 gesetzt worden, um evtl. auftretende Einlaufschwankun-  
gen auszugleichen. Alle Experimente wurden drei- bis viermal unter gleichen Bedin-  
gungen durchgeführt, wobei die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse weitgehend  
gegeben war.



**Abbildung 16:** Konzentrations-Zeit-Verläufe bei den SLM-Transportexperimenten mit dem epoxidierten Quadricyclanpolyether **14** und Alkalimetallnitraten

Beim Vergleich der Kurven des Epoxids **14** mit denjenigen, die für das nicht epoxidierte Derivat **11** ermittelt wurden, fällt auf, daß die Transportraten nach der Epoxidierung um mehr als die Hälfte zurückgegangen sind. Auch eine Ionengrößenselektivität ist kaum zu erkennen.  $\text{Na}^+$  wird geringfügig schlechter transportiert als die übrigen untersuchten Alkalimetallkationen. Auch bei diesen Experimenten werden wiederum die Ionenflüsse berechnet. Neben dem Durchschnittswert des Ionenflusses über die Gesamtlaufzeit ( $J_{\text{Gesamt}}$ ) werden auch die durchschnittlichen Ionenflüsse über zwei Zeitintervalle jeweils zu Beginn des Experiments ( $J_{16A}$ ) und in der darauffolgenden Periode ( $J_{16B}$ ) angegeben. Die berechneten Werte sind in der *Tabelle 6* zusammengestellt.

**Tabelle 6:** Ionenflüsse (normiert auf Carrierkonzentration  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) der Transportexperimente mit dem epoxidierten Quadricyclanpolyether **14** und Alkalimetallnitraten

Kation	$J_{\text{Gesamt}}$ [ $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$J_{16A}$ [ $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$J_{16B}$ [ $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]
$\text{Li}^+$	1,22	1,1	1,35
$\text{Na}^+$	0,57	0,7	0,44
$\text{K}^+$	0,95	0,96	0,93
$\text{Cs}^+$	1,11	1,17	1,05

#### 2.4.4. Zusammenfassung der Eigenschaften der epoxidierten Polyether **14** und **15**

Mit der Derivatisierung der Isopropylidengruppe wurde eines der gravierenden Probleme der Polyether **11** und **13** gelöst: Die Stabilität der Substanzen ist jetzt auch über längere Zeit gewährleistet. Die Polyether **14** und **15** sind nahezu farblose Öle, die auch nach mehreren Monaten keine Anzeichen für eine Zersetzung zeigen. Die Komplexeierungseigenschaften sind durch die Epoxidierung etwas zurückgegangen, die Assoziationskonstanten des Quadricyclans **14** liegen aber immer noch in einem Bereich, der den Einsatz in Transportexperimenten ermöglicht. Die Ionengrößenselektivität für

$K^+$  ist dagegen nicht mehr in so starkem Ausmaß vorhanden wie im Falle des nicht epoxidierten Polyethers **11**. Auch im Transportexperiment zeigt sich, daß mit der Epoxidierung eine deutliche Verringerung der Ionenflüsse einhergeht. Der Schaltvorgang zwischen den beiden Isomeren stellt jedoch das größte Problem dar: Es konnte bisher kein Katalysator gefunden werden, der eine Öffnung des Quadricyclans **14** zum Norbornadien **15** unter Bedingungen bewirkt, die sich auf ein Transportexperiment übertragen lassen. Der sehr wirksame Elektronentransfer-Katalysator  $TTA^+SbF_6^-$  zersetzt sich langsam in Wasser.

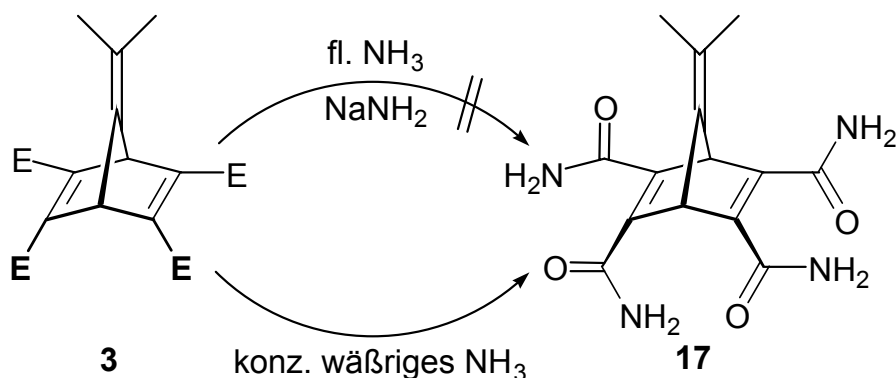
Aus den oben genannten Gründen wurde daher für das weitere Vorgehen der Einsatz von neuen Substituenten am Norbornadien/Quadricyclan-Gerüst vorgesehen. Insbesondere sollten dabei evtl. die Sauerstoff- durch Stickstoffdonoren ersetzt werden können, so daß einerseits im Fall einer Amidsubstitution eine höhere Komplexstabilität und bessere Absorption und andererseits für Aminsubstituenten die Möglichkeit zur Bindung von Übergangsmetallkationen realisiert werden kann. Daher wurden im folgenden die Synthese und Eigenschaften von amid- und aminsubstituierten Derivaten untersucht.

## 2.5. Synthese und Eigenschaften von amidsubstituierten Quadricyclanen und Norbornadienen

### 2.5.1. Synthese der amidsubstituierten Quadricyclane und Norbornadiene

#### 2.5.1.1. Synthese von primären Amiden aus den Estern

Zur Synthese von primären Amiden bieten sich als Ausgangsverbindungen die entsprechenden Methylester an, die bereits aus der Synthese der Polyether vorhanden sind. Als schonende Methode wurde zunächst die Umsetzung in flüssigem Ammoniak untersucht <sup>[59]</sup>. Der große Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Produkte einfach durch Abdampfen des Ammoniaks isoliert werden können. Die Reaktion führte jedoch weder mit reinem flüssigem Ammoniak noch unter Zusatz von Natriumamid zu den gewünschten Produkten. Exemplarisch sei hier die versuchte Synthese des entsprechenden Tetraamids **17** aufgeführt; auch die Synthese des analogen Diamids **18** schlug fehl. Die Methode, die schließlich zum Erfolg führte, war die Umsetzung der Ester mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung bei Raumtemperatur (*Schema 14*). Die primären Amide bleiben in moderaten Ausbeuten als unlöslicher Rückstand zurück.



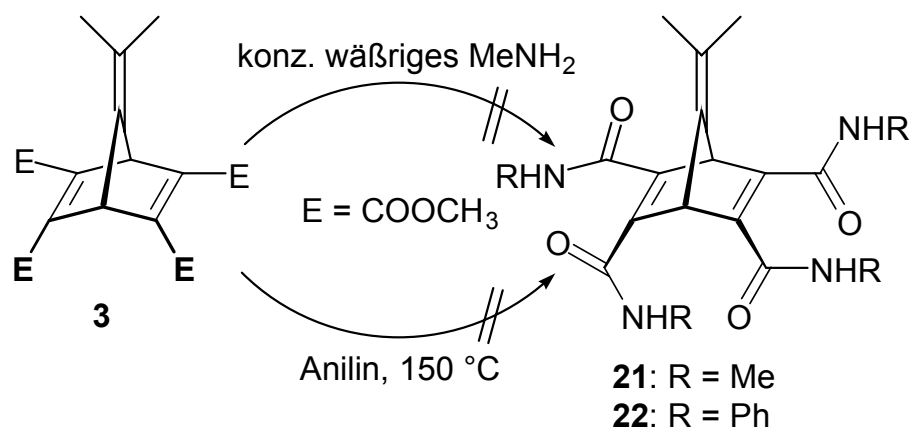
**Schema 14:** Synthesewege zum primären Norbornadientetraamid **17** aus dem Methylester **3** mit flüssigem  $\text{NH}_3$  /  $\text{NaNH}_2$  bzw. mit konz. wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung



Auf diese Weise können die Norbornadiendi- und -tetraamide **18** und **17** sowie die Quadricyclandi- und -tetraamide **19** und **20** synthetisiert werden. Bei diesen Substanzen handelt es sich um farblose Feststoffe, die in Wasser schwach löslich und den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sie bilden wahrscheinlich ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen und können nur in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid gelöst werden. Dieses Löslichkeitsverhalten macht die primären Amide ungeeignet für eine weitere Anwendung als schaltbare Ionencarrier. Aus diesen Gründen muß entweder die Reduktion der Amide zu den entsprechenden Aminen oder die Synthese von sekundären und tertiären Amid en mit Substituenten, die das Löslichkeitsverhalten verbessern, weiter verfolgt werden.

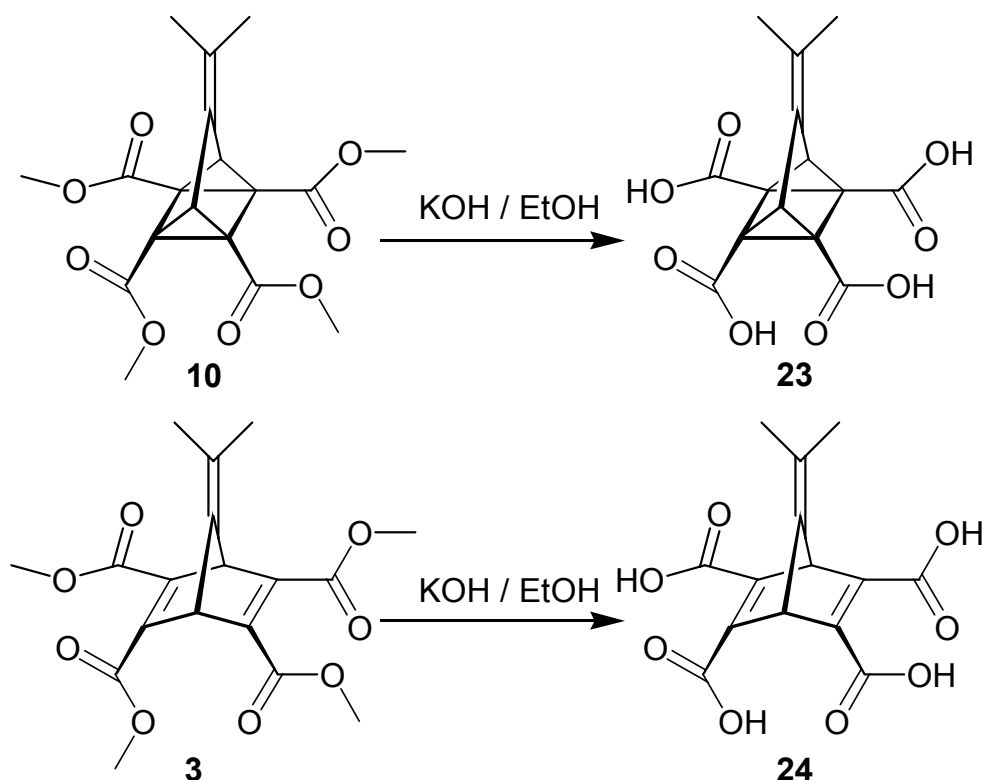
#### **2.5.1.2. Synthese von sekundären und tertiären Norbornadien- und Quadricyclan-amiden**

Auch bei der Synthese der sekundären und tertiären Amide wird zunächst genau wie bei der Synthese der primären Amide von den entsprechenden Methylestern ausgegangen. Die Reaktion von Methylestern mit wäßriger Methylaminlösung, analog zu der Reaktion mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung, führt dabei jedoch unter Zersetzung und Braunfärbung zu einem nicht zu charakterisierenden Gemisch. Auch bei der Reaktion der Ester mit Anilin unter erhöhter Temperatur (150 °C) (analog<sup>[60]</sup>) kann neben den unveränderten Edukten kein gewünschtes Produkt detektiert werden (*Schema 15*). Die geplante Synthese von Di-*iso*-propylamiden aus den Estern mit Lithiumdi-*iso*-propylamid in Tetrahydrofuran<sup>[61]</sup> führt zur Zersetzung.



**Schema 15:** Versuchte Synthese des sekundären Norbornadienmethanamids **21** und des Anilids **22**

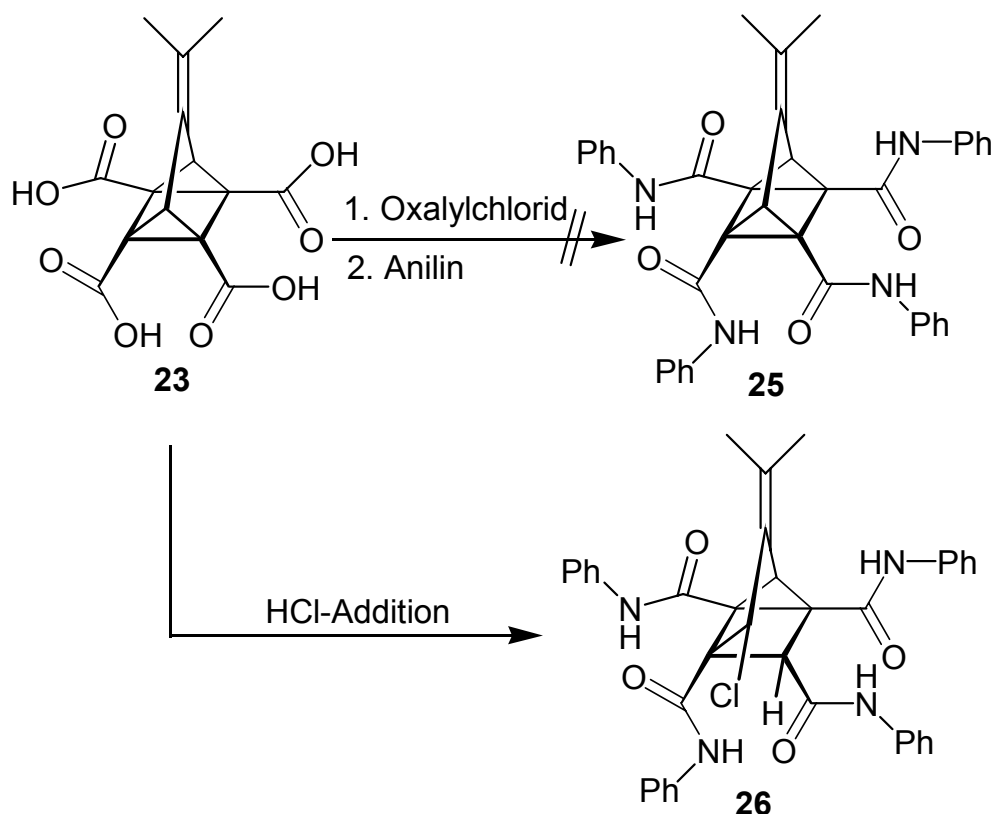
Da die Synthese der sekundären und tertiären Amide mit Methylestern als Ausgangsmaterial offenbar nicht zum Ziel führt, wird anschließend die Synthese basierend auf den Carbonsäuren näher untersucht. Die Quadricyclan- und Norbornadien-tetracarbonsäuren **23** und **24** wurden erstmals von REIF, ausgehend von den jeweiligen Methylestern, durch alkalische Esterverseifung synthetisiert (Schema 16) <sup>[62]</sup>.



**Schema 16:** Synthese der Quadricyclantetracarbonsäure **23** und der Norbornadientetracarbonsäure **24** durch alkalische Esterverseifung nach REIF

Zur Umwandlung in Amide werden in der Regel die Carbonsäuren zunächst zur Aktivierung in die Säurechloride überführt. Dazu stehen mehrere Chlorierungsmittel unterschiedlicher Stärke zur Verfügung. Die wichtigsten Vertreter sind Thionylchlorid, Phosphor(III)chlorid und Phosphor(V)chlorid. Eine weitere, schonende Möglichkeit besteht in der Verwendung von Oxalylchlorid, das sich nach der Übertragung eines der beiden Chloratome zu den gasförmigen Produkten CO, CO<sub>2</sub> und HCl zersetzt. Dies ist ein Vorteil z.B. gegenüber Phosphor(V)chlorid, bei dem als Nebenprodukt Phosphorylchlorid bzw. Phosphorsäure entsteht, die vergleichsweise schwer vom Produkt zu trennen sind. Aus diesen Gründen wird zunächst die Chlorierung der Quadricyclantetracarbonsäure **23** mit Oxalylchlorid untersucht, wobei das intermediäre Säurechlorid direkt mit Anilin zum entsprechenden Quadricyclantetraanilid **25** abgefangen werden soll. Aus dem NMR- und Massenspektrum des Produkts geht jedoch hervor, daß HCl addiert worden ist. Dabei wird nicht, wie vielleicht zu erwarten, die

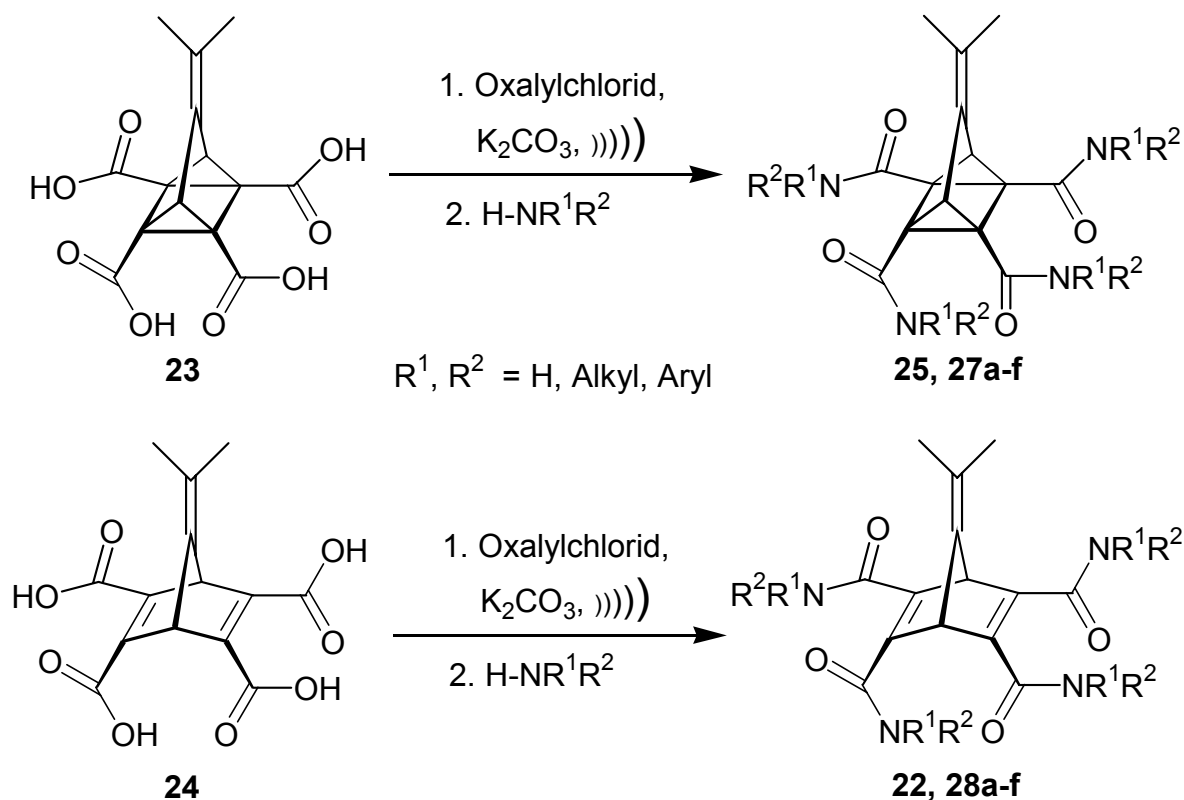
Isopropylidendoppelbindung, sondern einer der Dreiringe des Quadricyclangrundgerüsts angegriffen. Die vermutete Struktur des HCl-Additionsproduktes **26**, die mit allen Spektren im Einklang steht, ist in *Schema 17* wiedergegeben.



**Schema 17:** Unerwünschte Addition von HCl bei der Synthese des Quadricyclante-tetraanilids **25**

Zur Vermeidung dieser unerwünschten Nebenreaktion muß das während der Reaktion gebildete HCl abgefangen werden. Zu diesem Zweck werden dem Ansatz zunächst verschiedene organische Basen zugesetzt. Sowohl Triethylamin als auch stark sterisch gehinderte Basen wie DBN und DBU sind jedoch nicht stabil gegenüber Oxalylchlorid; sie zersetzen sich auch bei tieferen Temperaturen ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sehr schnell unter Braunfärbung der Reaktionslösung. Nachdem festgestellt war, daß organische Basen in homogener Phase nicht zum gewünschten Ergebnis führen, wird schließlich der Einsatz einer anorganischen Base in inhomogener Phase erwogen. Dabei muß auf eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches geachtet werden, damit keine

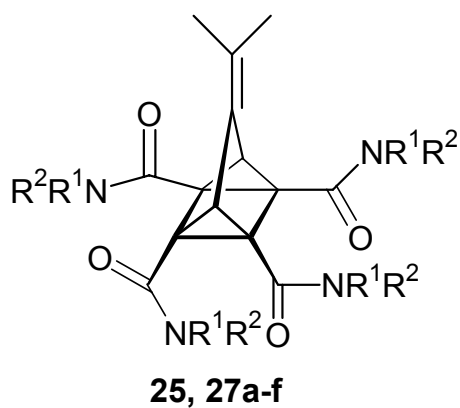
größeren Mengen an freiem HCl auftreten können. Die Reaktionsführung in Dichlormethan mit Zusatz von Kaliumcarbonat im eisgekühlten Ultraschallbad (*Schema 18*) ist erfolgreich und liefert das Säurechlorid. Durch direkte Umsetzung in situ mit diversen Aminen können anschließend die entsprechenden Amide gewonnen werden.



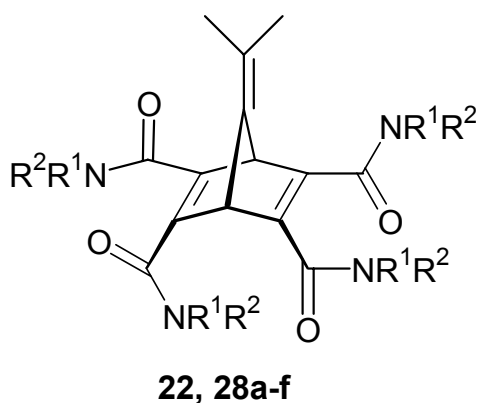
**Schema 18:** Synthese von sekundären und tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamiden mit Oxalylchlorid und Kaliumcarbonat als Base

Die sekundären und tertiären Amide sind farblose, im Falle der Anilide **22** und **25** zitronengelbe Feststoffe, die in gängigen organischen Lösungsmitteln, besonders in Dichlormethan oder Chloroform gut löslich sind. Die sekundären Amide sind in Methanol sehr schlecht löslich. Diese Eigenschaft kann man zur einfachen Reinigung nutzen. Sowohl die sekundären als auch die tertiären Amide sind in Wasser nicht löslich. Die Ausbeute ist im Falle der Quadricyclanamide **25** und **27a-f** stets etwa doppelt so hoch wie bei den entsprechenden Norbornadienderivaten **22** und **28a-f**. Der

Wahl der Substituenten sind dabei kaum Grenzen gesetzt; eine Übersicht über die synthetisierten Amide ist in *Schema 19* aufgeführt.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>25</b>	Ph	H
<b>27a</b>	Bz	H
<b>27b</b>	<i>i</i> -Pr	H
<b>27c</b>	<i>t</i> -Bu	H
<b>27d</b>	cyclo-Hex	H
<b>27e</b>	Et	Et
<b>27f</b>	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr

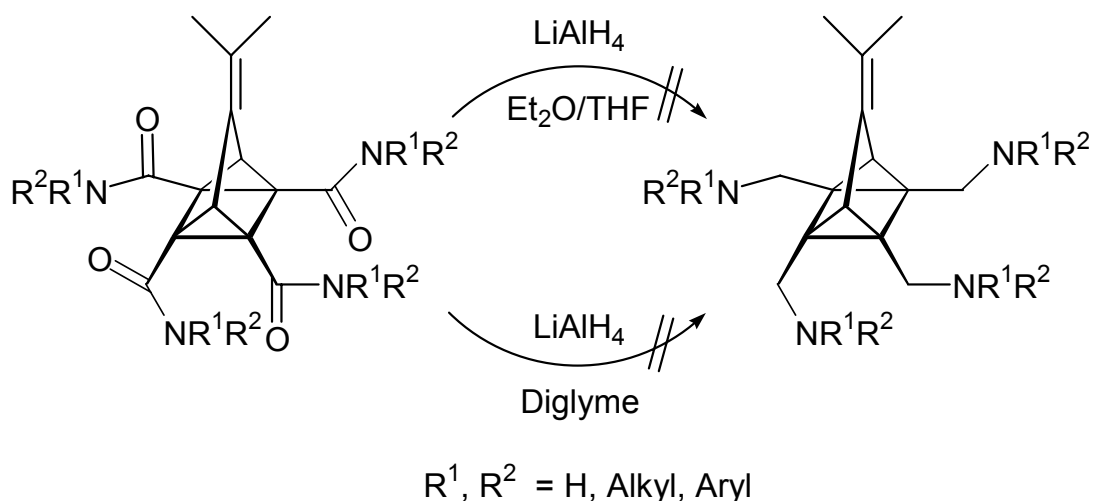


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>22</b>	Ph	H
<b>28a</b>	Bz	H
<b>28b</b>	<i>i</i> -Pr	H
<b>28c</b>	<i>t</i> -Bu	H
<b>28d</b>	cyclo-Hex	H
<b>28e</b>	Et	Et
<b>28f</b>	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr

**Schema 19:** Übersicht über die synthetisierten sekundären und tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide

### 2.5.1.3. Versuche zur Reduktion der Quadricyclan- und Norbornadienamide zu den entsprechenden Aminen

Im Hinblick auf das zunächst vorrangige Ziel dieser Synthese, den Ersatz der Sauerstoffdonoren aus den ethersubstituierten Norbornadienen und Quadricyclanen durch Stickstoffdonoren, wurden mehrere Versuche unternommen, die Norbornadien- und Quadricyclanamide zu den Aminen zu reduzieren. Dabei führte die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid weder in Diethylether/Tetrahydrofuran bei 35 °C noch in Diglyme bei erhöhter Temperatur ( $T > 100$  °C) zu den gewünschten Produkten. In allen Fällen konnte lediglich das unveränderte Edukt zurückerhalten werden. Exemplarisch ist in *Schema 20* die versuchte Reduktion von Quadricyclanamiden dargestellt.



**Schema 20:** Versuchte Reduktionen am Beispiel der Quadricyclanamide

Da sich die Amine durch Reduktion nicht darstellen lassen, wurden im folgenden zunächst die strukturellen Eigenschaften der Amide weiter untersucht.

## 2.5.2. Struktur der Quadricyclan- und Norbornadienamide

### 2.5.2.1. Struktur der sekundären Quadricyclan- und Norbornadienamide

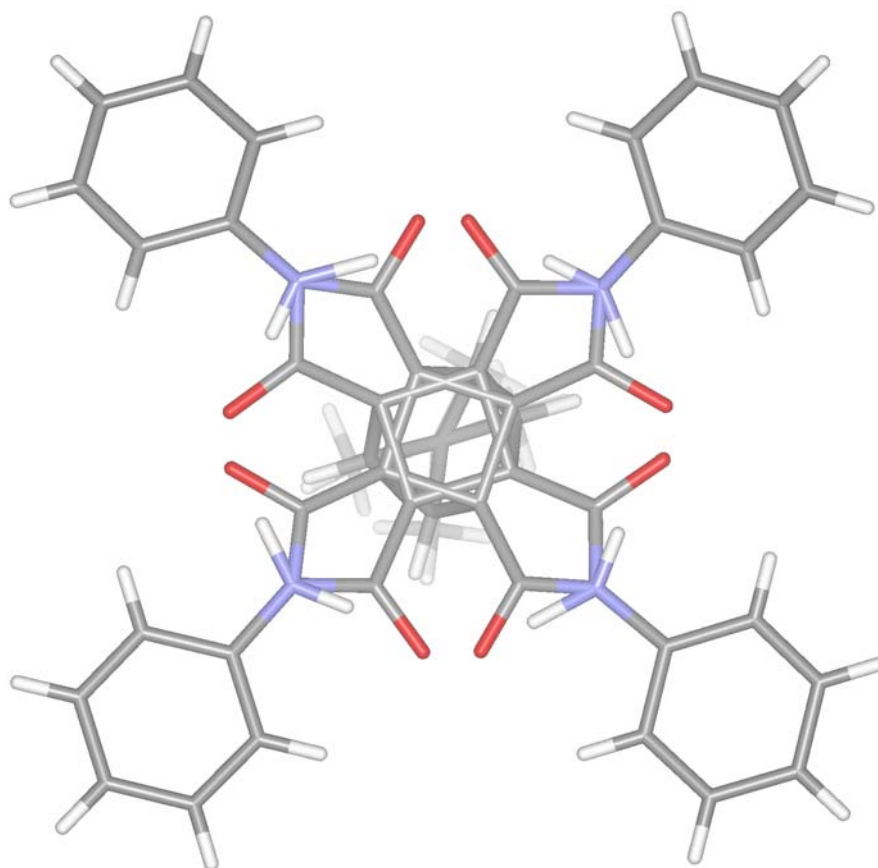
Im Gegensatz zu den Norbornadien- und Quadricyclanderivaten mit Ethersubstituenten sind die sekundären Quadricyclan- und Norbornadienamide kristalline, mit Ausnahme der gelben Anilide farblose Feststoffe. Zur Gewinnung von geeigneten Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse kann man sich die schlechte Löslichkeit der Substanzen in Methanol und die gute Löslichkeit in Dichlormethan zunutze machen. Durch Lösen in wenig Dichlormethan, Zugabe von Methanol und langsames Abdampfen des leichter flüchtigen Dichlormethans konnten von einigen Vertretern der sekundären Amide Kristalle erhalten werden.

Ein grundlegendes Strukturmerkmal der sekundären Amide sind intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Amidgruppen. Diese treten bei allen untersuchten Amidien auf, unabhängig davon, ob es sich um ein Quadricyclan- oder um ein Norbornadienderivat handelt. Durch diese Wasserstoffbrücken sind die vier Amidsubstituenten relativ starr ausgerichtet, und die Symmetrie der Moleküle wird herabgesetzt. Anstelle der vermuteten  $C_{2v}$ -Symmetrie weisen die Kernbereiche der Moleküle (Norbornadien-/Quadricyclan-Grundgerüst inkl. Amidfunktion ohne Alkyl- oder Arylsubstituenten) nur  $C_2$ -Symmetrie auf. Diese Ausrichtung bleibt offenbar auch in Lösung in Chloroform erhalten, denn die Anzahl der Signale in den NMR-Spektren ist verdoppelt. In Dimethylsulfoxid zeigt sich in den NMR-Spektren jedoch nur der einfache Signalsatz; dies ist ein Zeichen dafür, daß hier eher intermolekulare Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel ausgebildet werden und daher alle vier Substituenten identische Signale ergeben.

Die stabilen intramolekularen Wasserstoffbrücken können unterschiedliche "Dreh Sinne" um die Molekülachse haben, so daß es zwei zueinander enantiomere Formen gibt. Im Falle des Quadricyclananilids **25** liegen beide Formen nebeneinander

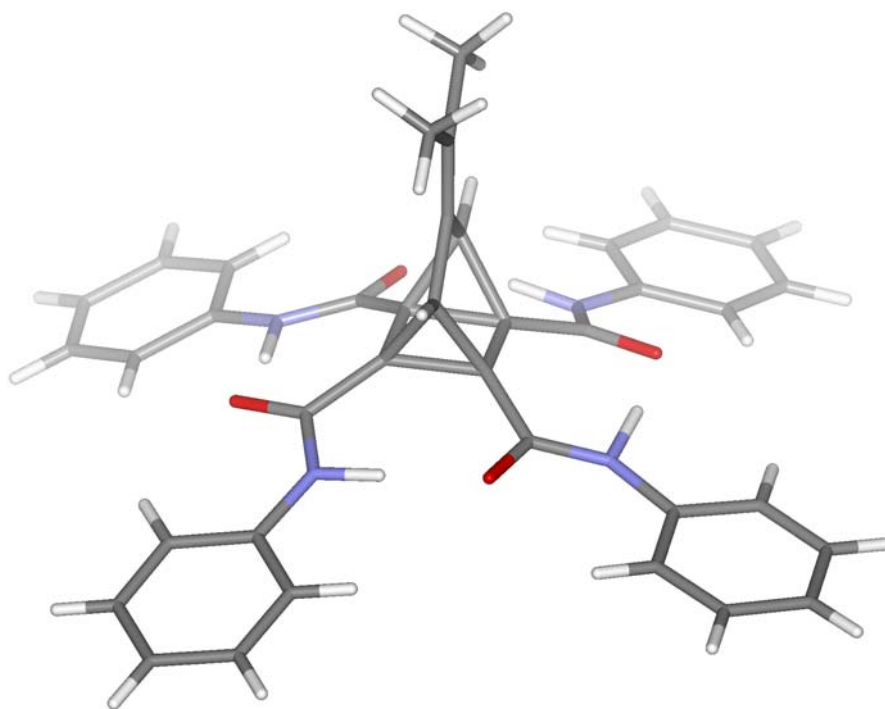


im gleichen Kristall vor. Die Hauptkomponente liegt zu 78,3 %, das andere Enantiomer zu 21,7 % vor. Beide Formen ordnen sich im Kristall so an, daß die Phenylsubstituenten nahezu deckungsgleich liegen und nur das Quadricyclangrundgerüst leicht verdreht ist. Auf diese Weise können beide Formen dieselben Gitterplätze besetzen (*Abbildung 17*).

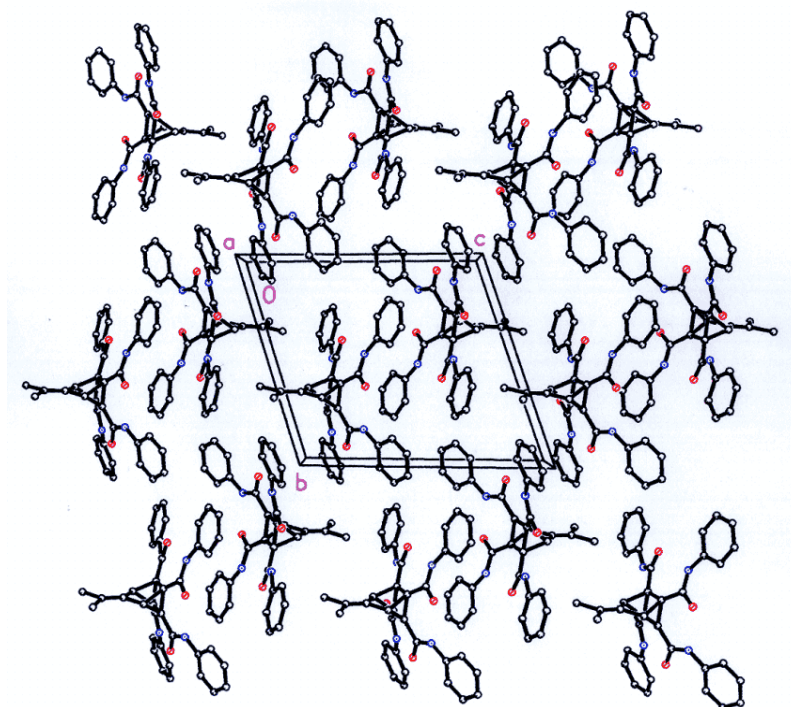


**Abbildung 17:** Überlagerte Kristallstrukturen der beiden nebeneinander vorliegenden enantiomeren Formen des Quadricyclananilids **25**

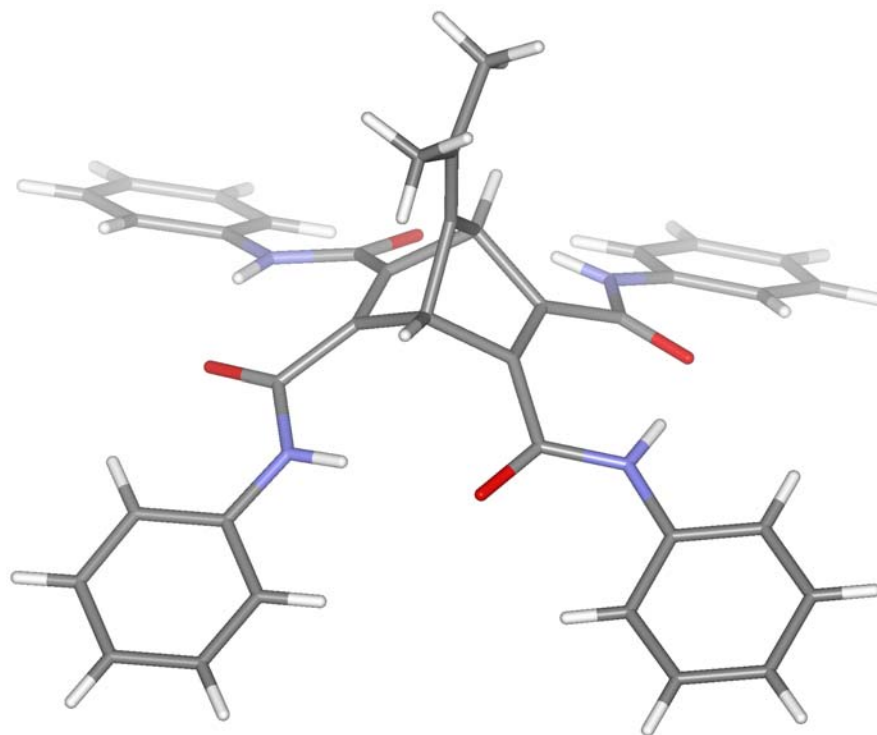
In den folgenden *Abbildungen 18 bis 27* sind die Kristallstrukturen der sekundären Quadricyclan- und Norbornadienamide dargestellt. Im Fall des Quadricyclananilids **25** ist die zu 78,3 % vorliegende Hauptform dargestellt.



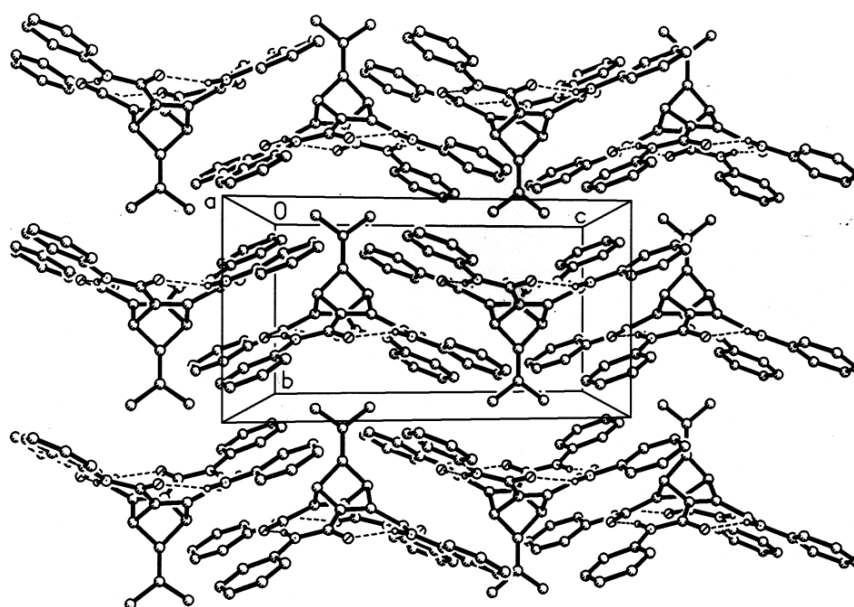
**Abbildung 18:** Kristallstruktur des Quadricyclantetraanilids **25**



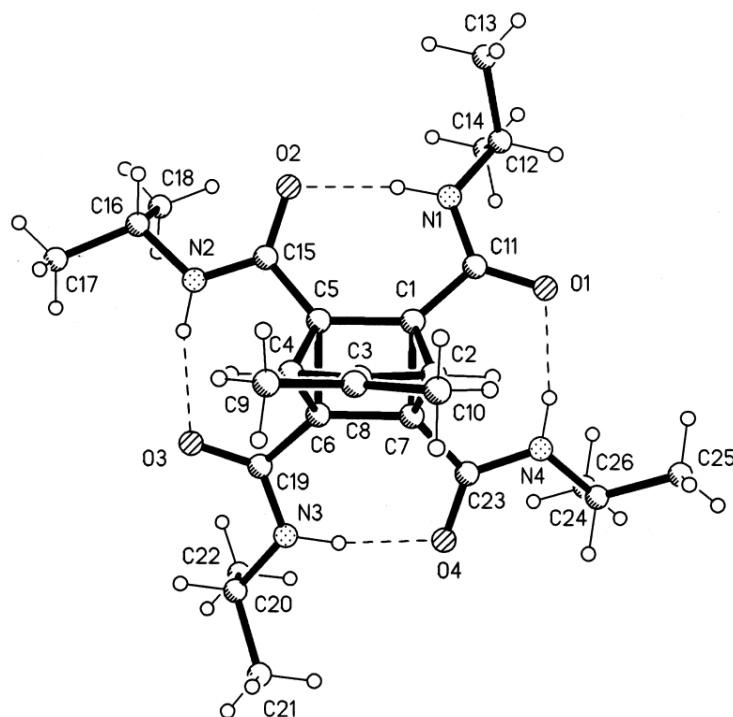
**Abbildung 19:** Packungsbild der Kristallstruktur des Quadricyclantetraanilids **25**;  
Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome



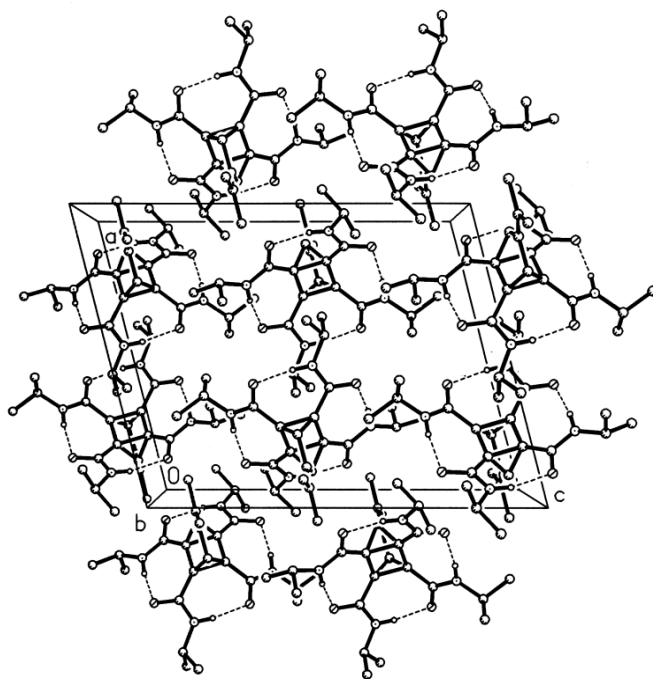
**Abbildung 20:** Kristallstruktur des Norbornadientetraanilids **22**



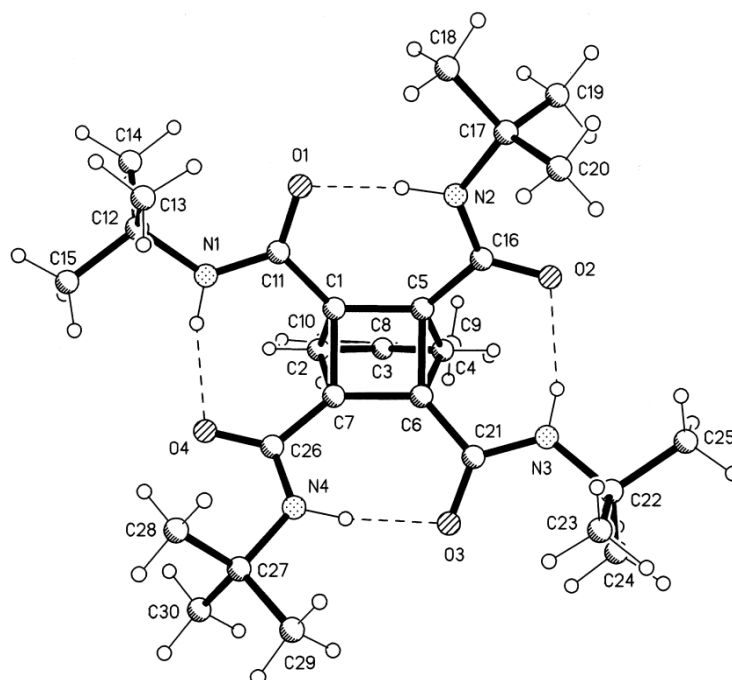
**Abbildung 21:** Packungsbild der Kristallstruktur des Norbornadientetraanilids **22**;  
Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersichtlichkeit ohne H-Atome



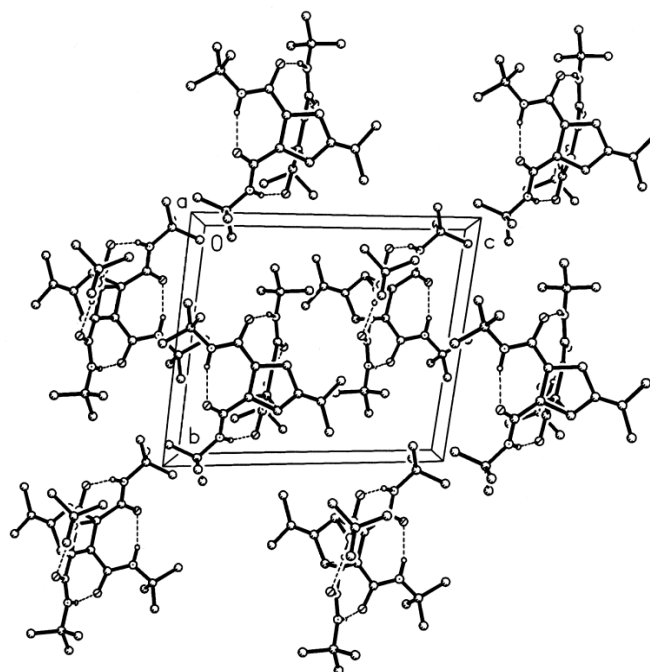
**Abbildung 22:** Kristallstruktur des sekundären Quadricyclan-*iso*-propylamids **27b**



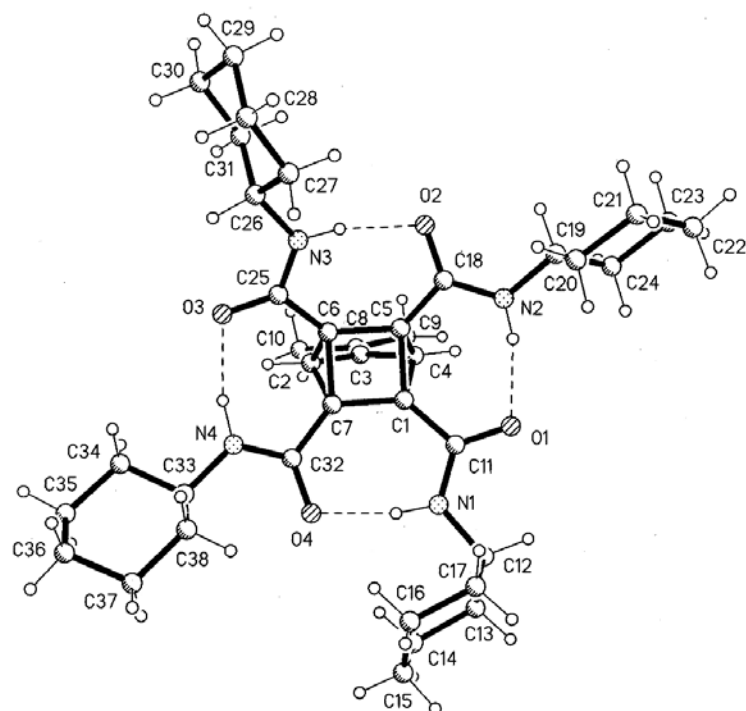
**Abbildung 23:** Packungsbild der Kristallstruktur des sekundären Quadricyclan-*iso*-propylamids **27b**; Ansicht entlang der y-Achse, zur Übersichtlichkeit ohne H-Atome



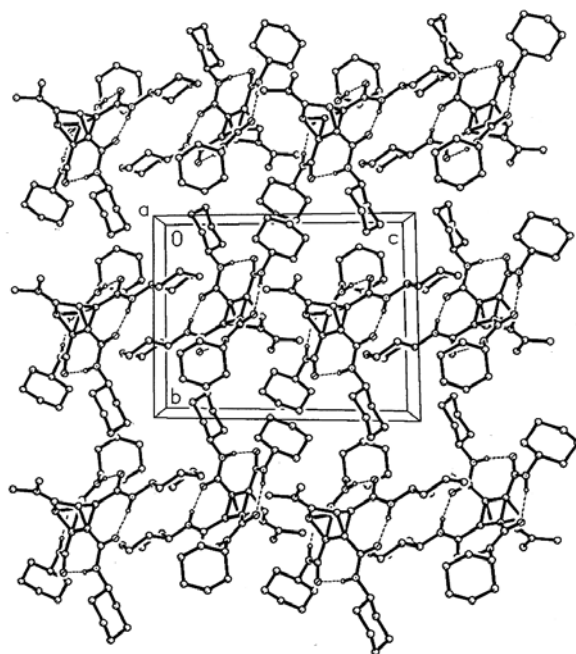
**Abbildung 24:** Kristallstruktur des sekundären Quadricyclan-*tert*-butylamids **27d**



**Abbildung 25:** Packungsbild der Kristallstruktur des sekundären Quadricyclan-*tert*-butylamids **27c**; Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersichtlichkeit ohne H-Atome

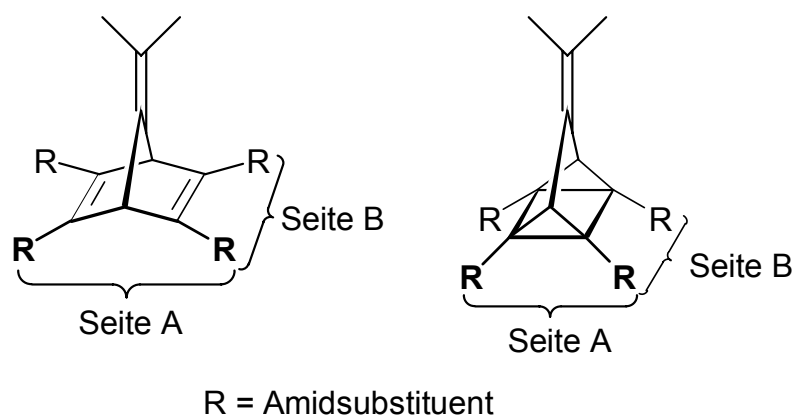


**Abbildung 26:** Kristallstruktur des sekundären Quadricyclancyclohexylamids **27c**



**Abbildung 27:** Packungsbild der Kristallstruktur des sekundären Quadricyclancyclohexylamids **27d**; Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome

Die interessanteste strukturelle Eigenschaft der sekundären Quadricyclan- und Norbornadienamide sind die stabilen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-H-Donoren und den Carbonylsauerstoffakzeptoren. Die hierfür relevanten Strukturparameter sind die Bindungsabstände zwischen dem Carbonylsauerstoffatom einerseits und dem Amidstickstoffatom bzw. dem entsprechenden Wasserstoffatom andererseits. Auch der N-H-O-Winkel ist von Interesse. In jedem Molekül existieren zwei unterschiedliche Wasserstoffbrücken. Das Quadricyclan- und das Norbornadiengrundgerüst weisen jeweils zwei unterschiedliche Seiten aufweisen, an denen die Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Zum einen betrachtet man die Seite, die die Brückenkopf-atome einschließt (im folgenden Seite A genannt), zum anderen die Seite, auf der im Falle des Norbornadiens die Gerüst-Doppelbindung liegt (im folgenden Seite B genannt, *Schema 21*).



**Schema 21:** Verschiedene Seiten des Quadricyclan- und Norbornadiengrundgerüsts, an denen sich intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden können

Im Falle der Quadricyclanamide sollten die Seiten A und B etwa gleich lang sein, weil das Grundgerüst als Basis ein nahezu ideales Quadrat aufweist, das von vier innerhalb der Standardabweichungen gleich langen Einfachbindungen aufgebaut wird. Daher sollten sich auch die Parameter der intramolekularen Wasserstoffbrücken untereinander ähneln. Beim Übergang zum Norbornadiensystem verlängert sich Seite A deutlich durch die Öffnung des Vierrings, während sich die Seite B geringfügig durch die nun vorhandene Doppelbindung verkürzt. Diese Änderung sollte sich auch

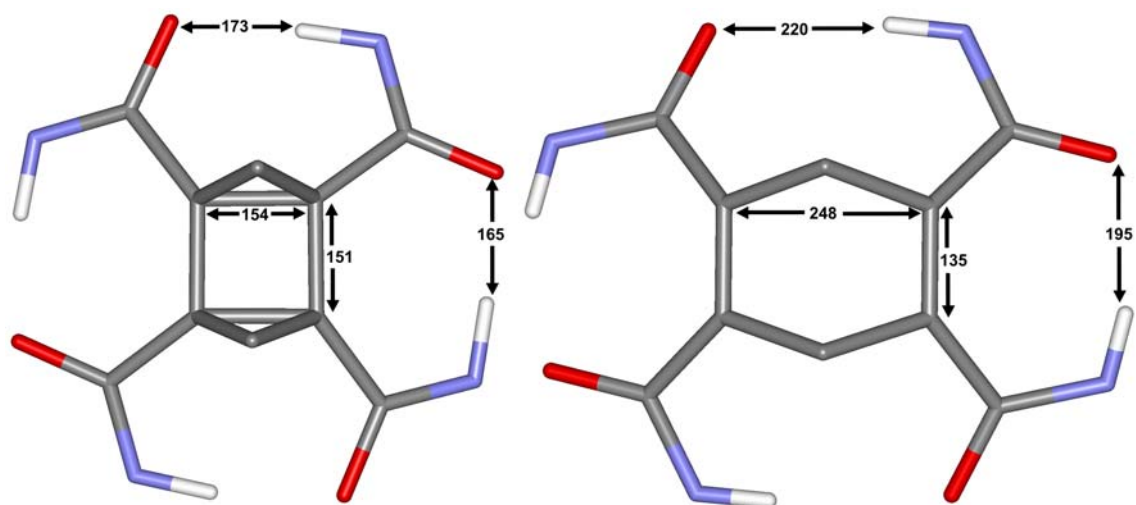
in den Parametern der Wasserstoffbrücken niederschlagen. Daher sollten jetzt die Brücken auf Seite A deutlich gestreckter sein als auf Seite B. Die Strukturparameter der kristallstrukturanalytisch untersuchten Quadricyclan- und Norbornadienamide sind in *Tabelle 7* zusammengefaßt.

**Tabelle 7:** Bindungsparameter der intramolekularen Wasserstoffbrücken in den untersuchten Quadricyclan- und Norbornadienamiliden **25** und **22**

Bindungsparameter	Quadricyclan <b>25</b>	Norbornadien <b>22</b>
Abstand N-O Seite A	272 pm	307 pm
Abstand H-O Seite A	173 pm	220 pm
Winkel N-H-O Seite A	167,7 /	166,0 /
Abstand N-O Seite B	265 pm	277 pm
Abstand H-O Seite B	165 pm	195 pm
Winkel N-H-O Seite B	169,3 /	151,9 /

Die Erwartungen in bezug auf die Streckung der Bindungsparameter beim Übergang vom Quadricyclan zum Norbornadien werden zum größten Teil erfüllt. Im Falle der Anilide nehmen die N-O- und H-O-Abstände auf Seite A deutlich zu. Zudem nimmt der Bindungswinkel auf Seite B signifikant ab. Allerdings vergrößern sich auch auf Seite B die Abstände. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die räumliche Vergrößerung des Grundgerüsts zurückzuführen. Um auf der gegenüber dem Quadricyclan deutlich verlängerten Seite A auch weiterhin H-Brücken ausbilden zu können, müssen auch auf der geringfügig verkürzten Seite B die H-O-Abstände gedehnt werden. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes sind in *Abbildung 28* die jeweils relevanten Ausschnitte aus den Molekülgerüsten des Quadricyclananilids **25** und des Norbornadienamilids **22** (ohne Isopropylidengruppen und Substituenten am Stickstoff) vergleichend als Aufsicht dargestellt.



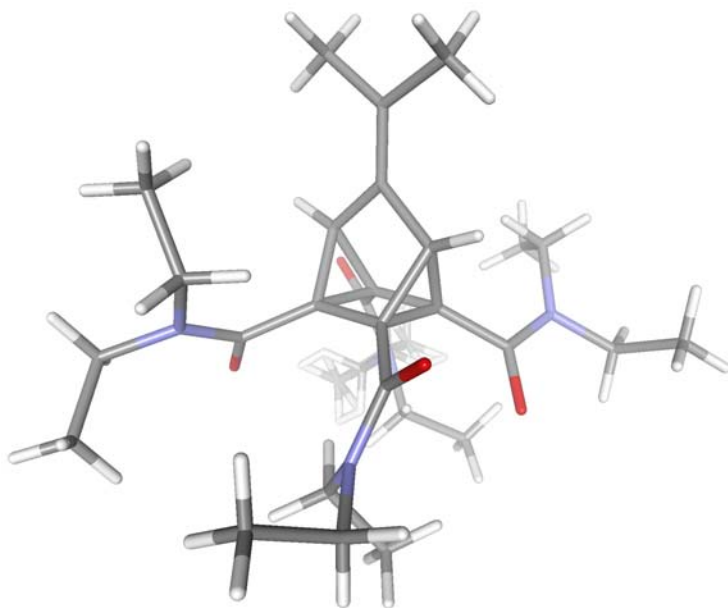


**Abbildung 28:** Ausschnitte aus den Molekülgerüsten des Quadricyclananilids **25** und des Norbornadienanilids **22** (ohne Isopropylidengruppen und Substituenten am Stickstoff); Abstände in pm

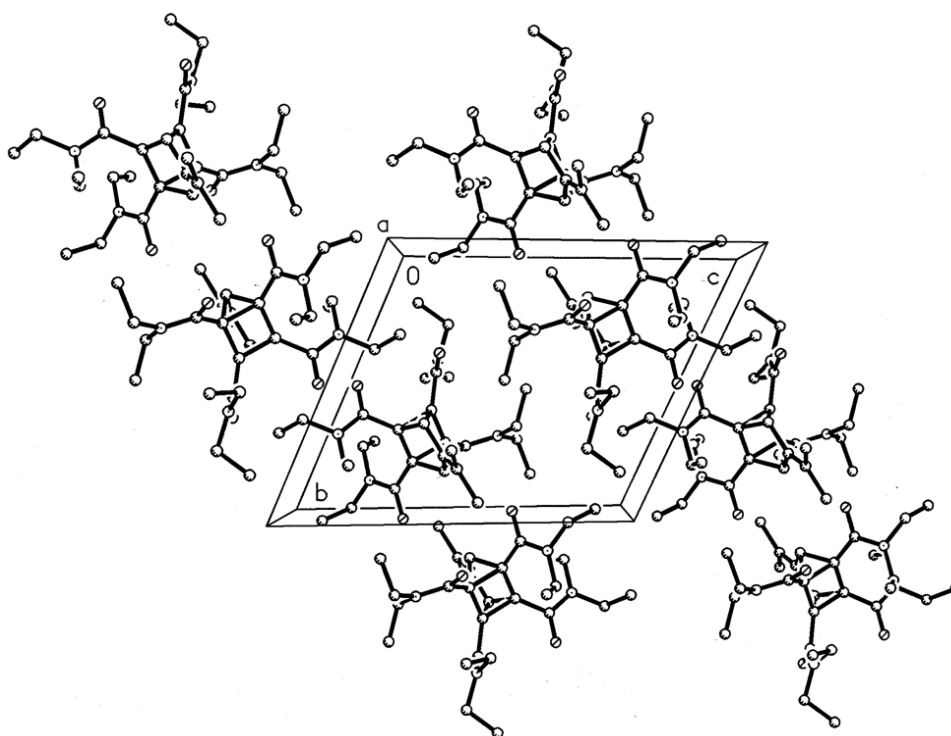
### 2.5.2.2. Struktur der tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide

Das Züchten von geeigneten Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse gestaltet sich bei den tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamiden schwieriger als bei den sekundären Amiden. Die tertiären Amide sind auch in Methanol gut löslich, so daß eine andere Kristallisationsmethode gefunden werden muß. Da die Amide in Pentan vergleichsweise schlecht löslich sind, können die Kristalle durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung des Amids in Pentan gewonnen werden.

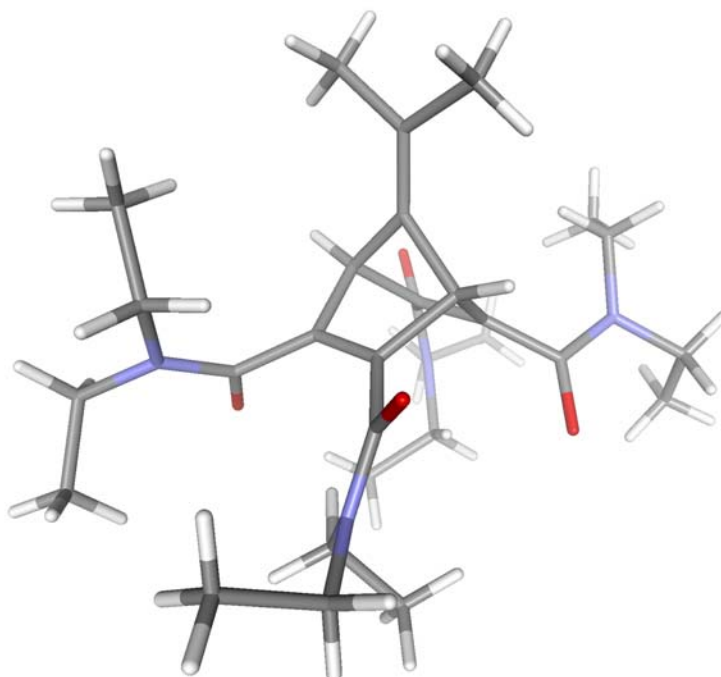
Bei den tertiären Amiden können sich die für die sekundären Amide charakteristischen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Amidgruppen nicht ausbilden. Die zusätzlichen Alkylsubstituenten sind sterisch so anspruchsvoll, daß sich die Substituenten derart anordnen, daß alternierend Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum des Moleküls hinein- und herauszeigen. Der Abstand der beiden diagonal versetzt nach innen orientierten Sauerstoffatome beträgt für das Quadricyclan **27e** 553 pm, für das Norbornadien **28e** 566 pm. Auch im Falle der *iso*-propylsubstituierten Derivate ist die Anordnung der Substituenten im Kristall ähnlich. Hier beträgt der Abstand der Sauerstoffatome beim Quadricyclanamid **27f** 579 pm und beim Norbornadienamid **28f** 561 pm. Durch die diagonal versetzte Anordnung der Substituenten ergibt sich für den Kernbereich des Moleküls wiederum eine  $C_2$ -Symmetrie. Auch hier beobachtet man wie bei den sekundären Amiden eine verdoppelte Anzahl der NMR-Signale in  $CDCl_3$ . Die Strukturen der ethyl- und *iso*-propylsubstituierten Quadricyclan- und Norbornadienamide **27e**, **27f**, **28e** und **28f** sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.



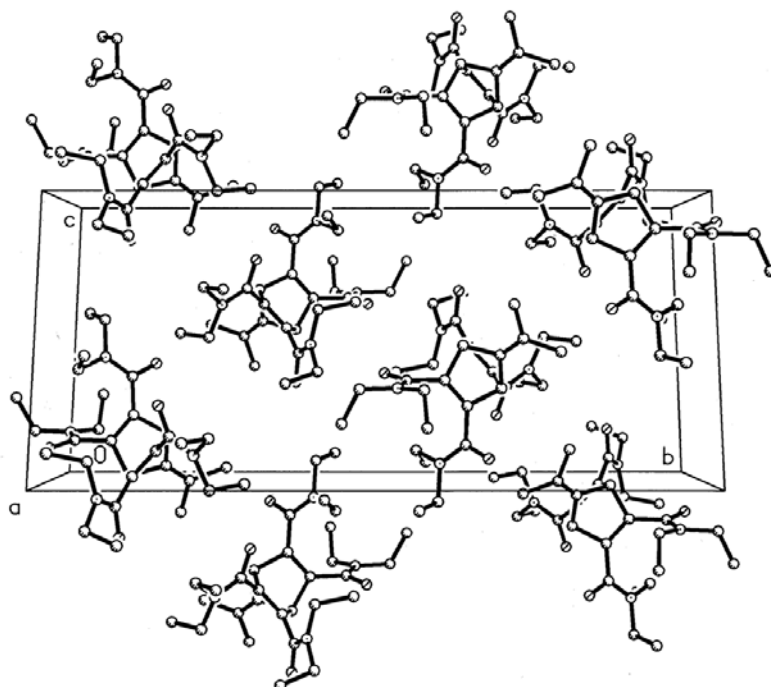
**Abbildung 29:** Kristallstruktur des tertiären Quadricyclanethylamids **27e**



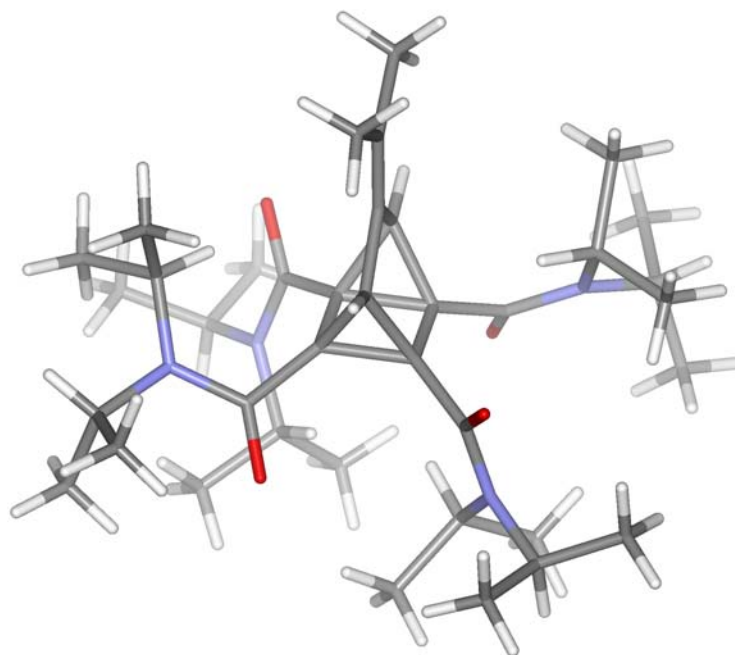
**Abbildung 30:** Packungsbild der Kristallstruktur des tertiären Quadricyclanethylamids **27e**; Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome



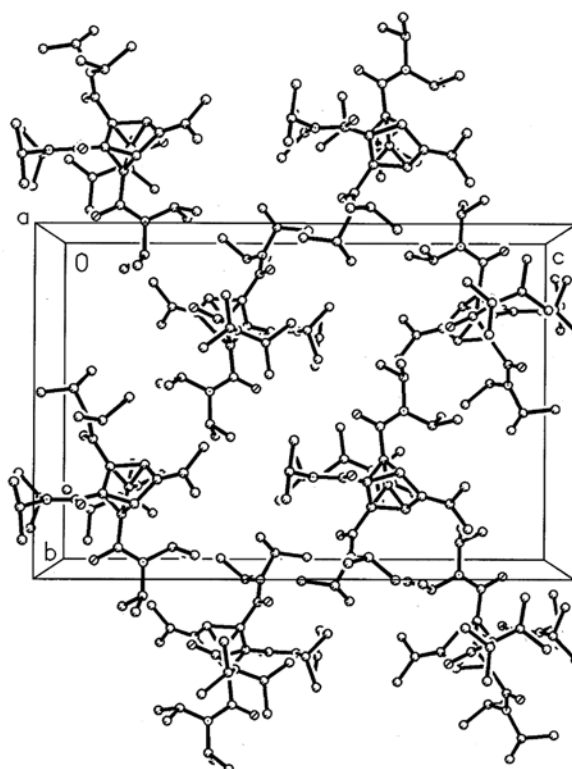
**Abbildung 31:** Kristallstruktur des tertiären Norbornadienethylamids **28e**



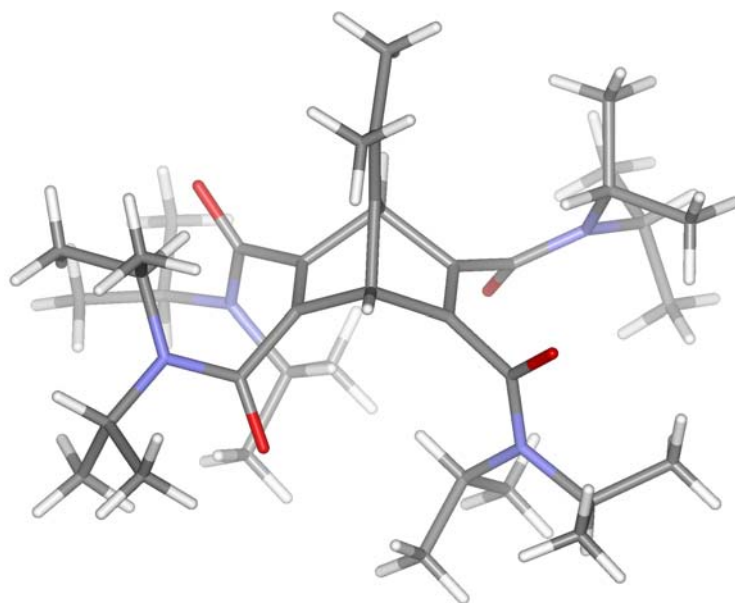
**Abbildung 32:** Packungsbild der Kristallstruktur des tertiären Norbornadienethylamids **28e**; Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome



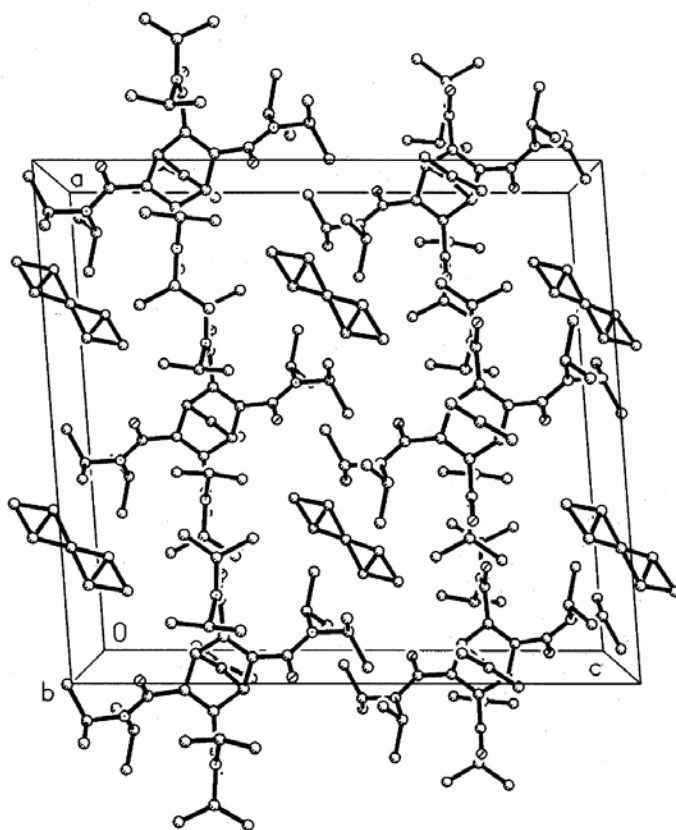
**Abbildung 33:** Kristallstruktur des tertiären Quadricyclan-*iso*-propylamids **27f**



**Abbildung 34:** Packungsbild der Kristallstruktur des tertiären Quadricyclan-*iso*-propylamids **27f**; Ansicht entlang der x-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome



**Abbildung 35:** Kristallstruktur des tertiären Norbornadien-*iso*-propylamids **28f**

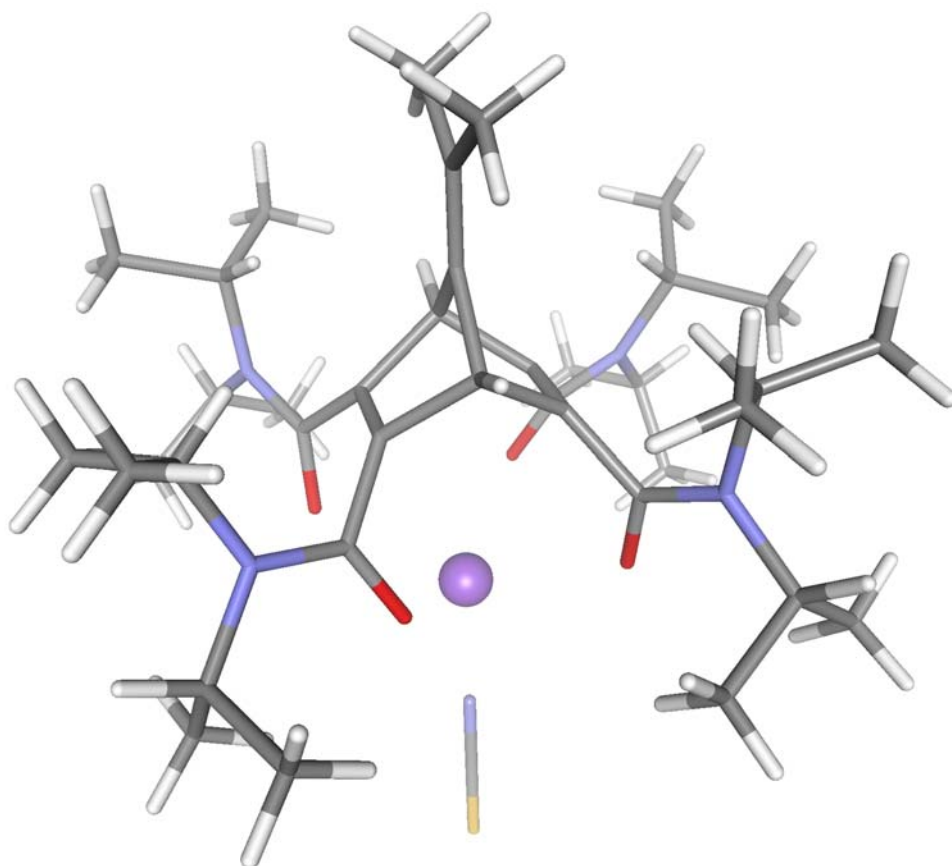


**Abbildung 36:** Packungsbild der Kristallstruktur des tertiären Norbornadien-*iso*-propylamids **28f**; Ansicht entlang der y-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome

### 2.5.2.3. Struktur des Natriumkomplexes des *iso*-propylsubstituierten tertiären Norbornadienamids **28f**

Carbonylsauerstoffatome sind als Donorliganden in einer Reihe von Metallkomplexen bekannt. Dabei werden Alkalimetalle häufig von Harnstoff- oder Thioharnstoffeinheiten gebunden<sup>[63]</sup>. Auch Estergruppen sind als Bindungsstellen bekannt, meist in Verbindung mit Ethern oder Aminen<sup>[64]</sup>. Auch Amide sind verbreitete Liganden für Alkalimetallkationen. Häufig ist eine Koordinationszahl von 8, wobei vier Amidliganden in Verbindung mit vier Ether- oder Aminliganden das Metallion binden<sup>[65]</sup>. Kleinere Koordinationszahlen als 6 und die Komplexierung des Zentralatoms ausschließlich von Amidgruppen sind generell sehr selten<sup>[66]</sup>.

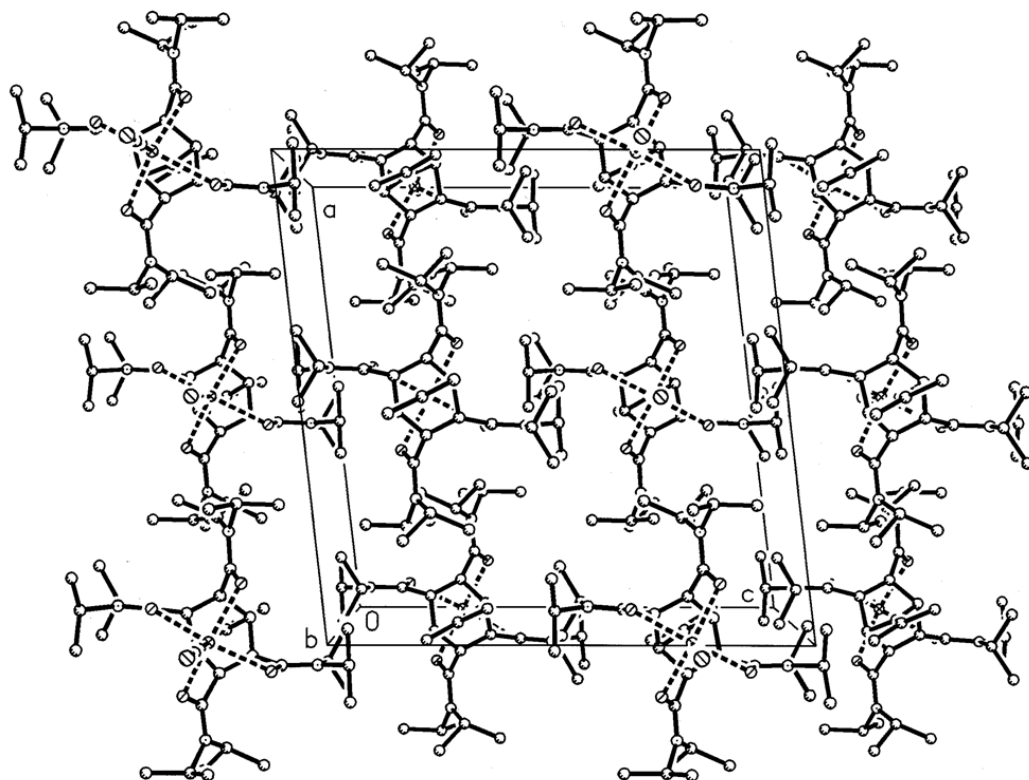
Von besonderem Interesse war es, zu prüfen, ob sich bei Anwesenheit eines geeigneten Kations alle vier Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum hineindrehen können. Ein entsprechender Natriumkomplex des Norbornadiendi-*iso*-propylamids **28f** konnte kristallisiert und eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden (*Abbildung 37*). Tatsächlich zeigen im Gegensatz zu der Anordnung im freien Liganden alle vier Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum hinein und koordinieren an das Na<sup>+</sup>-Kation. Als Gegenion wurde Thiocyanat SCN<sup>-</sup> verwendet<sup>[67]</sup>, das eine hinreichende Lipophilie aufweist, so daß Ligand und Metallsalz aus demselben Lösungsmittel (Aceton) kokristallisiert werden können.



**Abbildung 37:** Kristallstruktur des  $\text{Na}^+$ -Komplexes des tertiären Norbornadien-*iso*-propylamids **28f** mit Thiocyanat als Gegenion

Das Natriumion hat in diesem Komplex eine Koordinationszahl von 5 mit einer annähernd quadratisch pyramidalen Geometrie. Der Komplex ist  $C_2$ -symmetrisch; das Thiocyanatanion, das Natriumkation und die beiden Kohlenstoffatome der Isopropylidengruppe liegen exakt auf einer  $C_2$ -Drehachse. Die Bindungsabstände zwischen den Sauerstoffatomen und dem Natriumion betragen 240 bzw. 249 pm, der Abstand des Natriumions zum Stickstoffatom des Thiocyanats ergibt sich zu 232 pm; die O-Na-O-Bindungswinkel zwischen diagonal gegenüberliegenden Sauerstoffatomen betragen 135,1°/bzw. 142,3°. Die vier Carbonylsauerstoffatome liegen fast auf einer Ebene; das Natrium liegt mit einem Abstand von ca. 44 pm unterhalb dieser gedachten Ebene.





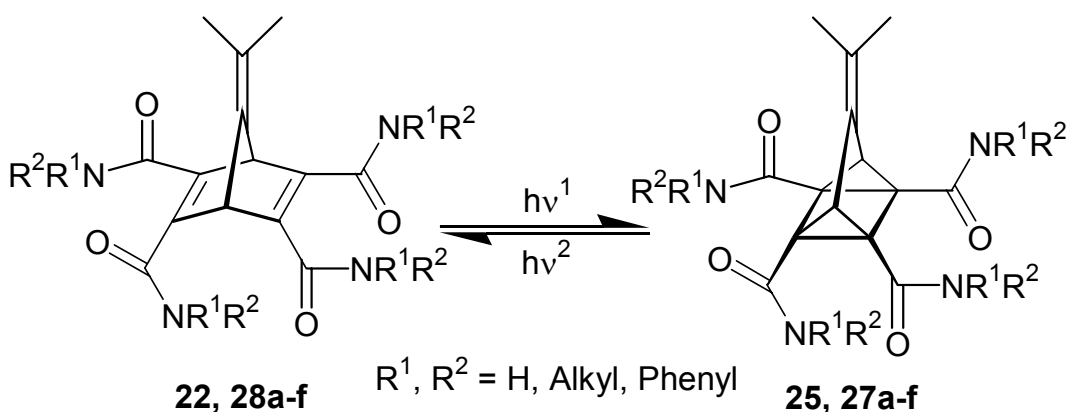
**Abbildung 38:** Packungsbild der Kristallstruktur des tertiären Norbornadien-*iso*-propylamids **28f** mit komplexiertem NaSCN; Ansicht entlang der y-Achse, zur Übersicht ohne H-Atome

#### 2.5.2.4. Zusammenfassung der strukturellen Eigenschaften der sekundären und tertiären Amide

Die sekundären und tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide haben gemeinsam, daß es sich um gut kristallisierbare Feststoffe handelt. Der größte strukturelle Unterschied liegt darin, daß die sekundären Amide stabile intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, die sogar in Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) erhalten bleiben. Durch die damit verbundene Ausrichtung der Substituenten und die Verschiebung in der Elektronendichteverteilung kann erwartet werden, daß die sekundären Amide für die Komplexierung von Metallkationen wahrscheinlich nicht geeignet sind. Für die Komplexierungsreaktionen weisen dagegen die tertiären Amide zwei strukturelle Vorteile gegenüber den sekundären Amid en auf: Zum einen können sich wegen des fehlenden N-H-Protons keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden. Zum anderen können sterisch anspruchsvolle Alkylsubstituenten die Anordnung der vier Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum hinein unterstützen. Es hat sich gezeigt, daß zwar im freien Liganden die Substituenten diagonal versetzt anordnen, aber bei Anwesenheit eines Kations erfolgt die Umorientierung aller Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum hinein. Die tertiären Amide können daher als vielversprechende Kandidaten für den Einsatz als schaltbare Ionencarrier gelten. Im folgenden wurde deshalb das Komplexierungs- und Transportverhalten dieser Verbindungen näher untersucht.

### 2.5.3. Schaltvorgänge zwischen den Quadricyclan- und Norbornadienamiden

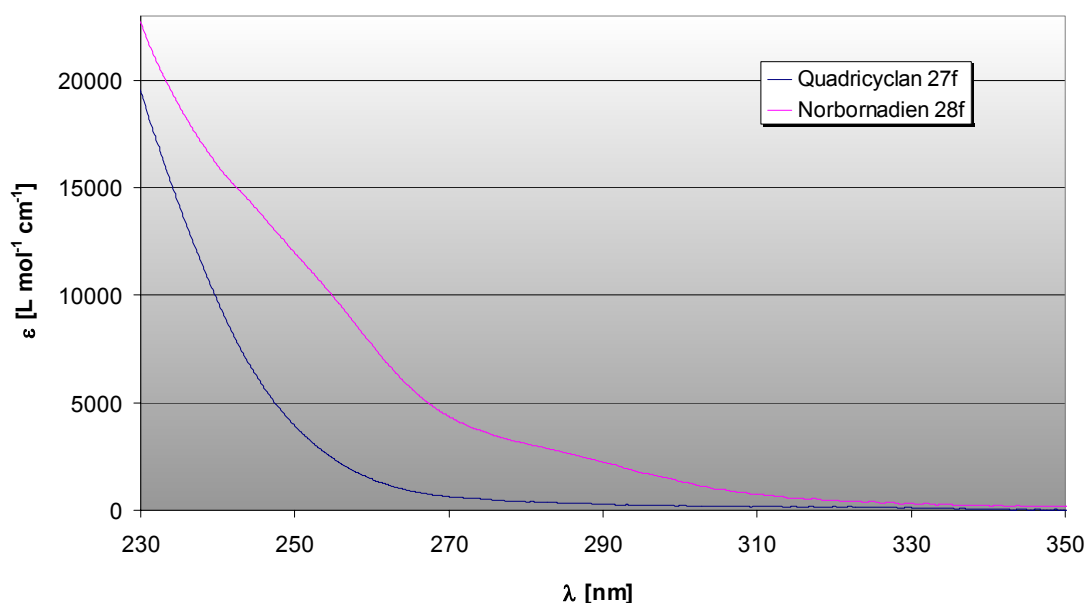
Eine der wesentlichen Voraussetzungen für die Anwendung der Quadricyclan- und Norbornadienamide als schaltbare Ionencarrier ist ihre effektive Isomerisierung und Reisomerisierung. Die Umwandlung der Norbornadienamide in die Quadricyclane kann durch photochemische [2+2]-Cycloaddition erfolgen (*Schema 22*).



**Schema 22:** Photochemische Schaltvorgänge zwischen den Quadricyclan- und Norbornadienamiden

Alle sekundären Norbornadienamide mit Ausnahme des Anilids **22** lassen sich durch Belichtung mit einer Quecksilberhochdrucklampe (150 W) unter Verwendung eines Duranfilters quantitativ in das Quadricyclan überführen. Das Norbornadien-anilid **22** wird wahrscheinlich durch das ausgedehnte, über die Amidgruppen und das Norbornadiengerüst hinweg delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem zusätzlich stabilisiert, so daß hier auch nach mehreren Stunden nur ein Umsatz von 15 % erreicht wird. Auch die tertiären Norbornadienamide lassen sich photochemisch zu den Quadricyclanen umsetzen. Das ethylsubstituierte Amid **28e** reagiert quantitativ, während das *iso*-propylsubstituierte Derivat **28f** eine Ausbeute von 83 % liefert. Im letzten Fall wirkt sich der höhere sterische Anspruch der *iso*-Propylgruppen aus, die sich im Quadricyclan stärker behindern als im Norbornadien. Die photochemische [2+2]-Cycloaddition stellt außerdem den einzigen brauchbaren Syntheseweg für das Quadricyclanamid **27f** dar.

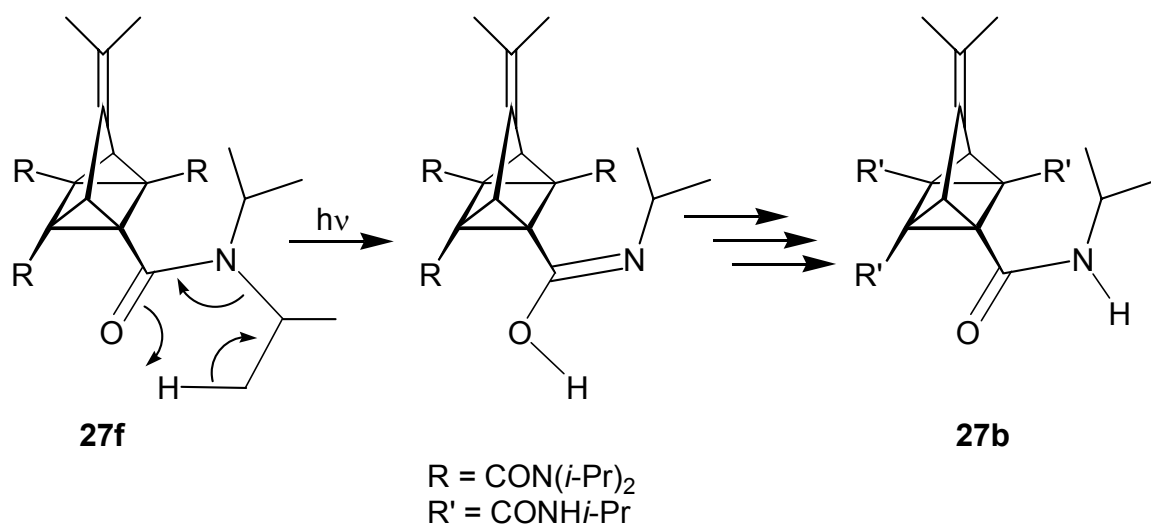
Die bei den Norbornadienamiden vorhandenen beiden zusätzlichen Doppelbindungen sind der Grund dafür, daß die Absorption gegenüber den Quadricyclanamiden auch im längerwelligen Bereich um 300 nm stärker ausgeprägt ist. Als Beleg hierfür können exemplarisch die UV/Vis-Spektren der tertiären *iso*-Propylamide **27f** und **28f** in Dichlormethan herangezogen werden (*Abbildung 39*):



**Abbildung 39:** UV/Vis-Spektren der tertiären *iso*-Propylamide **27f** und **28f** in Dichlormethan

Die Absorption des Quadricyclanamids steigt erst bei sehr kurzen Wellenlängen unterhalb 270 nm in nennenswertem Umfang an. Daher kann man annehmen, daß die Bestrahlung des Quadricyclanamids **27f** mit kurzwelligen UV-Licht in einer Quarzapparatur zum entsprechenden Norbornadienamid **28f** führt. Zu diesem Zweck bietet sich eine Quecksilberniederdrucklampe an, die nur eine starke Emission bei 254 nm aufweist. Da das Norbornadienamid **28f** in diesem Wellenlängenbereich selbst in signifikantem Maß absorbiert, ist anstelle eines quantitativen Umsatzes eher ein photo-stationäres Gleichgewicht zu erwarten.

Tatsächlich gelingt die Öffnung der Quadricyclanamide zu den entsprechenden Norbornadienen durch Belichtung mit kurzwelligem UV-Licht (15 W Quecksilberniederdrucklampe in einer Quarzapparatur). Durch NMR-Spektroskopie kann für das tertiäre Ethylamid **27e** eine Ausbeute von 67 % ohne Nebenprodukte detektiert werden. Das tertiäre *iso*-Propylamid **27f** reagiert zu 50 % zum Norbornadien **28f**, wobei jedoch als Nebenreaktion die Abspaltung von Propen durch NORRISH-II-Reaktion eine untergeordnete Rolle spielt (Schema 23). Dabei entsteht das sekundäre *iso*-Propylamid **27b**.



**Schema 23:** Abspaltung von Propen durch NORRISH-II-Reaktion

Das Quadricyclananilid **25** lässt sich aufgrund der hohen Stabilität des Norbornadiens **22** (Delokalisierung, s.o.) mit einer Ausbeute von 64 % öffnen, die übrigen sekundären Amide **27a-d** zeigen hingegen auch nach mehreren Stunden keine Reaktion.

Eine andere denkbare Variante der Isomerisierung ist die säurekatalytische Ringöffnung der Amide<sup>[68]</sup>. Der Angriff eines Protons an der Carbonylgruppe initiiert so die Öffnung des Quadricyclans zum Norbornadien. In den hier beschriebenen Systemen wurden jedoch lediglich bei Zusatz von 37 %iger HCl im NMR-Spektrum Hinweise auf eine Öffnung gefunden; die Produkte konnten aber nicht isoliert werden.

#### 2.5.4. Extraktionsexperimente mit Quadricyclan- und Norbornadienamiden

Erste Vorversuche mit den cyclohexylsubstituierten sekundären Quadricyclan- und Norbornadienamiden **27d** und **28d** haben bestätigt, daß die sekundären Amide wie erwartet aufgrund der intramolekularen H-Brücken keine Anzeichen für eine Bindung von Alkalimetallkationen zeigen. Daher werden für die folgenden Untersuchungen die tertiären Amide verwendet. Sie zeichnen sich außerdem durch eine höhere Lipophilie aus. Eine sehr schlechte Löslichkeit der Liganden in Wasser ist eine Voraussetzung für die Anwendung der CRAMSchen Auswertungsmethode.

Beim Vergleich der Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  und der Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  fällt auf, daß die Werte für die Norbornadienamide stets höher sind als für die Quadricyclanamide. Damit stehen die Amide im Gegensatz zu den Polyethern **11** und **13**, bei denen das Quadricyclan **11** stets höhere Assoziationskonstanten aufweist als das Norbornadien **13**. Offenbar ist der sterische Anspruch der Substituenten im Falle der Amide höher als bei den Polyethern. Deshalb bilden die Norbornadienamide einen Hohlraum geeigneter Größe, während der Hohlraum der Quadricyclanamide zu klein für die Komplexierung von Kationen ist. Für die ethylsubstituierten Amide **27e** und **28e** liegt das Verhältnis  $K_{\text{ass}}$  (Norbornadien) /  $K_{\text{ass}}$  (Quadricyclan) mit Ausnahme von  $\text{Cs}^+$  (8,96) für alle untersuchten Kationen in der Größenordnung von 3. Für  $\text{Na}^+$  wird ein Maximum der Assoziationskonstanten durchlaufen.

Bei den *iso*-propylsubstituierten Derivaten **27f** und **28f** liegen die Verhältnisse etwas anders. Das Norbornadienamid **28f** erreicht ebenfalls für  $\text{Na}^+$  mit  $13394 \text{ L mol}^{-1}$  ein deutliches Maximum der Assoziationskonstante. Das Quadricyclanamid **27f** erreicht seinen höchsten Wert jedoch für  $\text{Li}^+$  mit  $9786 \text{ L mol}^{-1}$ . Daher sind die Assoziationskonstanten des Norbornadiens **28f** und des Quadricyclans **27f** für  $\text{Li}^+$  nahezu identisch, während für  $\text{Na}^+$  ein deutlicher Unterschied besteht. Durch die sterisch anspruchsvolleren *iso*-Propylgruppen ist der Hohlraum offenbar rigider als bei den

ethylsubstituierten Analoga **27e** und **28e**, deren Substituenten auch am Quadricyclan noch etwas Spielraum haben und von denen  $\text{Na}^+$  am besten komplexiert wird. Die Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  und die Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  sind in den folgenden Tabellen 8 bis 11 zusammengefaßt. Eine graphische Übersicht wird in den Abbildungen 40 bis 42 gegeben.

**Tabelle 8:** Übersicht über die Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  der ethylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27e** und **28e** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ex}} [\text{L}^2 \text{mol}^{-2}]$	$K_{\text{ex}} [\text{L}^2 \text{mol}^{-2}]$
	Quadricyclan <b>27e</b>	Norbornadien <b>28e</b>
$\text{Li}^+$	$1,83 \pm 0,14$	$5,23 \pm 0,55$
$\text{Na}^+$	$2,69 \pm 0,10$	$9,14 \pm 0,21$
$\text{K}^+$	$0,73 \pm 0,01$	$2,82 \pm 0,18$
$\text{Cs}^+$	$0,61 \pm 0,04$	$5,71 \pm 0,21$

**Tabelle 9:** Übersicht über die Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  der ethylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27e** und **28e** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ass}} [\text{L mol}^{-1}]$	$K_{\text{ass}} [\text{L mol}^{-1}]$	$\frac{K_{\text{ass}}(\text{Norb.})}{K_{\text{ass}}(\text{Quad.})}$
	Quadricyclan <b>27e</b>	Norbornadien <b>28e</b>	
$\text{Li}^+$	$1290,19 \pm 74,90$	$3684,32 \pm 273,79$	2,86
$\text{Na}^+$	$1548,39 \pm 37,19$	$5251,25 \pm 96,47$	3,39
$\text{K}^+$	$285,96 \pm 4,22$	$1114,29 \pm 64,80$	3,90
$\text{Cs}^+$	$92,01 \pm 4,83$	$864,43 \pm 26,94$	8,96

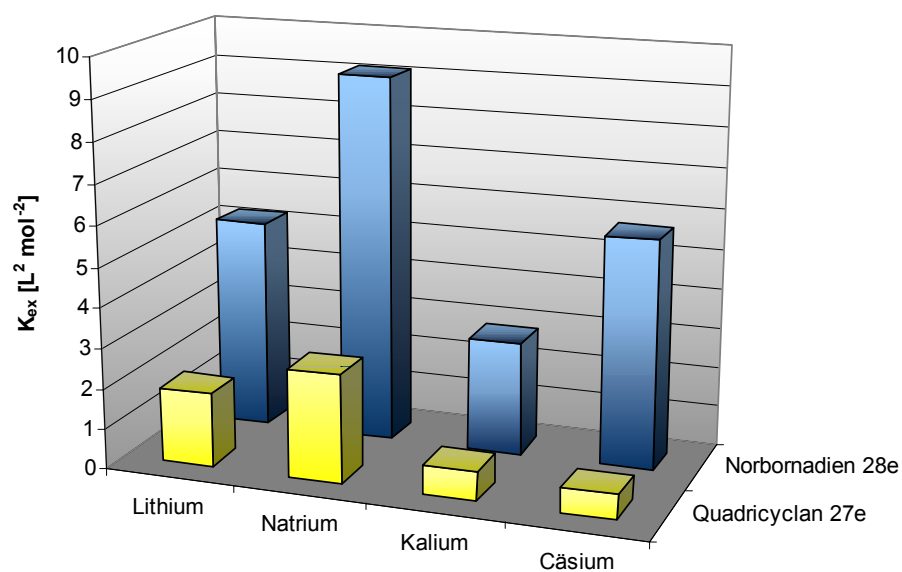
**Tabelle 10:** Übersicht über die Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  der *iso*-propylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27f** und **28f** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ex}} [\text{L}^2 \text{mol}^{-2}]$	$K_{\text{ex}} [\text{L}^2 \text{mol}^{-2}]$
	Quadricyclan <b>27f</b>	Norbornadien <b>28f</b>
$\text{Li}^+$	$13,90 \pm 0,54$	$14,06 \pm 0,38$
$\text{Na}^+$	$8,57 \pm 0,25$	$23,31 \pm 1,07$
$\text{K}^+$	$5,13 \pm 0,32$	$6,22 \pm 0,16$
$\text{Cs}^+$	$6,87 \pm 0,25$	$18,54 \pm 0,46$

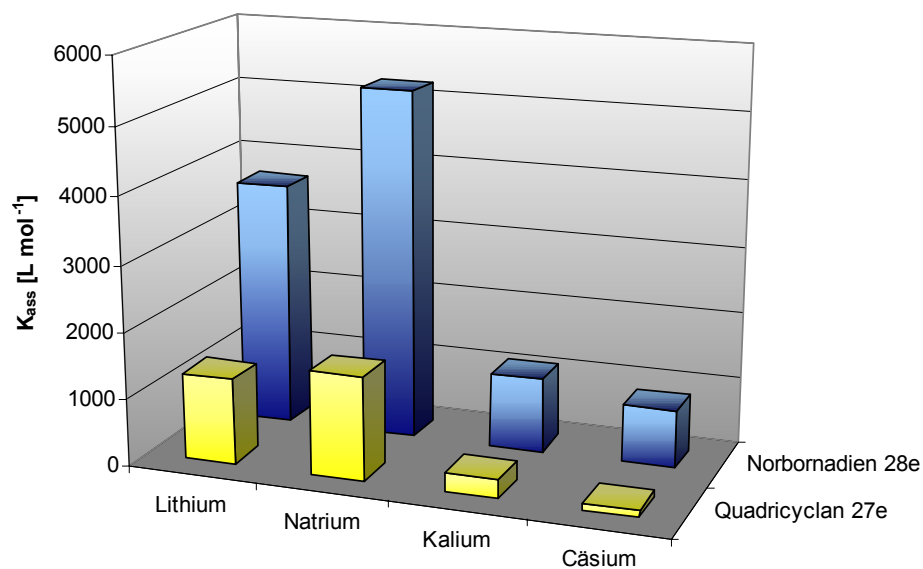
**Tabelle 11:** Übersicht über die Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  der *iso*-propylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27f** und **28f** mit Alkalimetallkationen

Kation	$K_{\text{ass}} [\text{L mol}^{-1}]$	$K_{\text{ass}} [\text{L mol}^{-1}]$	$\frac{K_{\text{ass}}(\text{Norb.})}{K_{\text{ass}}(\text{Quad.})}$
	Quadricyclan <b>27f</b>	Norbornadien <b>28f</b>	
$\text{Li}^+$	$9786,80 \pm 281,04$	$9899,50 \pm 172,16$	1,01
$\text{Na}^+$	$4925,86 \pm 120,74$	$13394,15 \pm 425,35$	2,72
$\text{K}^+$	$2013,43 \pm 83,45$	$2440,01 \pm 41,26$	1,21
$\text{Cs}^+$	$1040,72 \pm 30,50$	$2809,50 \pm 52,01$	2,70

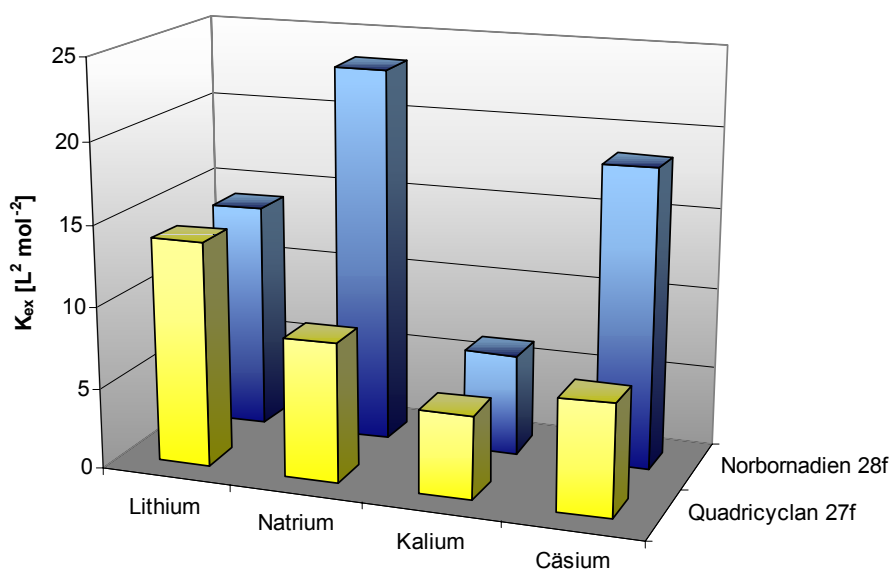




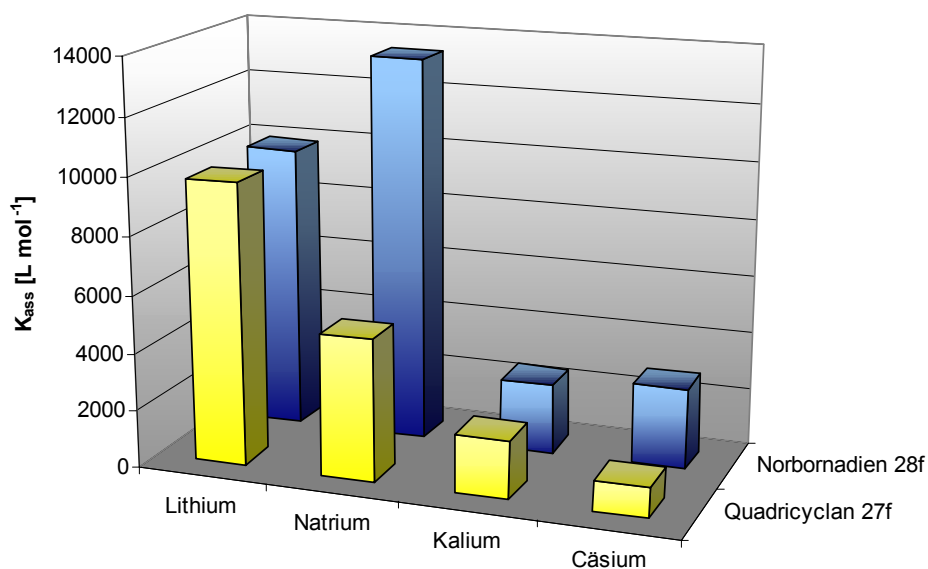
**Abbildung 40:** Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  der ethylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27e** und **28e** mit Alkalimetallkationen



**Abbildung 41:** Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  der ethylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27e** und **28e** mit Alkalimetallkationen

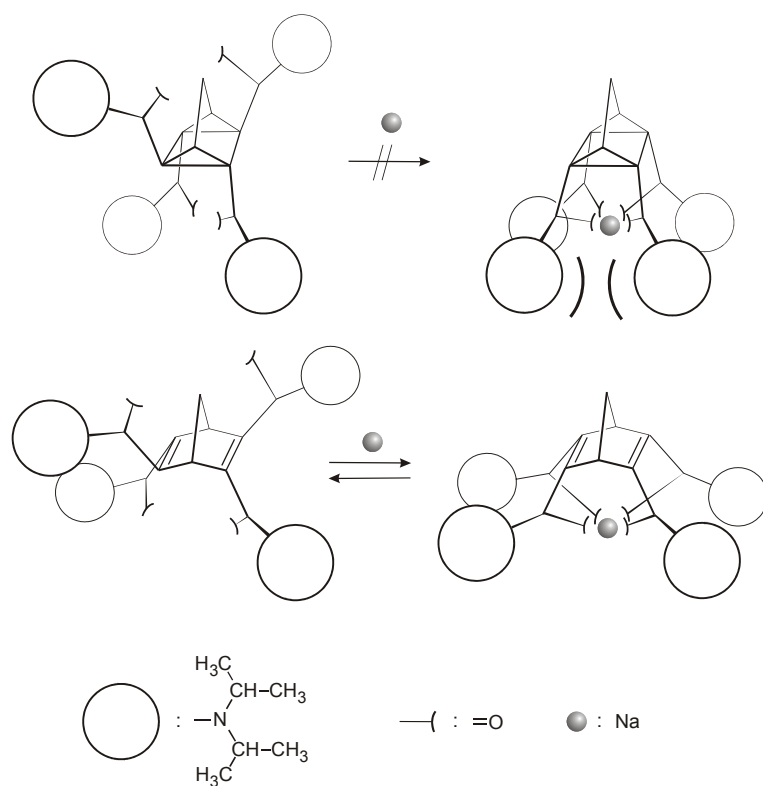


**Abbildung 42:** Extraktionskonstanten  $K_{\text{ex}}$  der *iso*-propylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27f** und **28f** mit Alkalimetallkationen



**Abbildung 43:** Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  der *iso*-propylsubstituierten tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamide **27f** und **28f** mit Alkalimetallkationen

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild: Laut Röntgenstruktur sind die raumfüllenden *iso*-Propylsubstituenten in beiden Isomeren diagonal versetzt jeweils nach oben und unten angeordnet. Die Carbonylgruppen kommen dadurch in einer für die Komplexierung ungünstigen Lage abwechselnd nach außen und innen zu liegen. Die sterische Hinderung ist im Quadricyclan offensichtlich so groß, daß die für eine gute Komplexierung notwendige Konformation (alle Liganden nach unten, Carbonylgruppen nach innen) energetisch ungünstig wird (Abbildung 44).

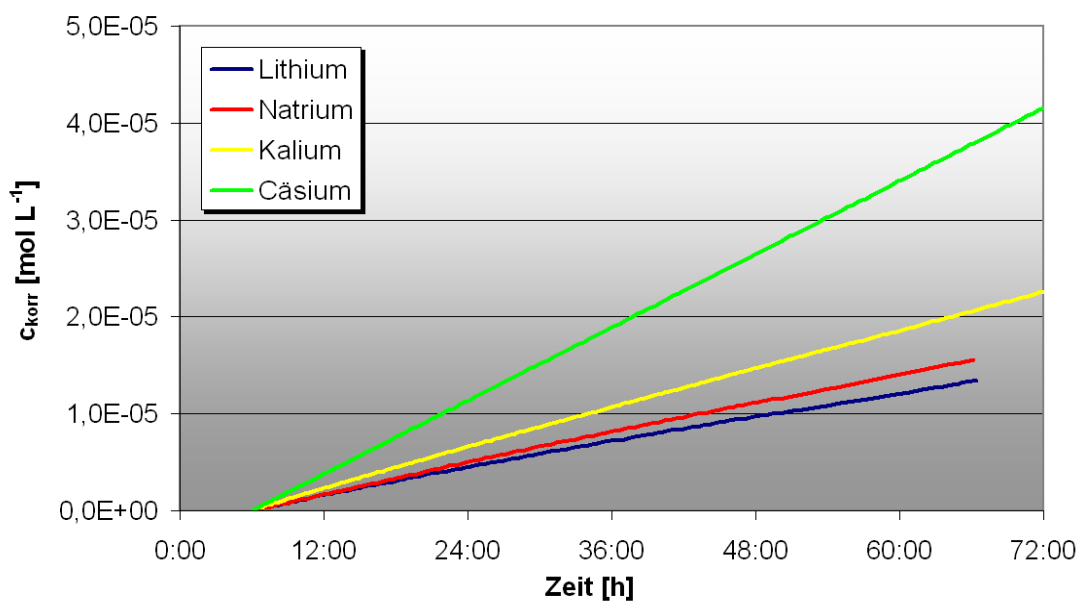


**Abbildung 44:** Behinderung der Rotation der Substituenten am Quadricyclanamid durch die raumfüllenden *iso*-Propylgruppen

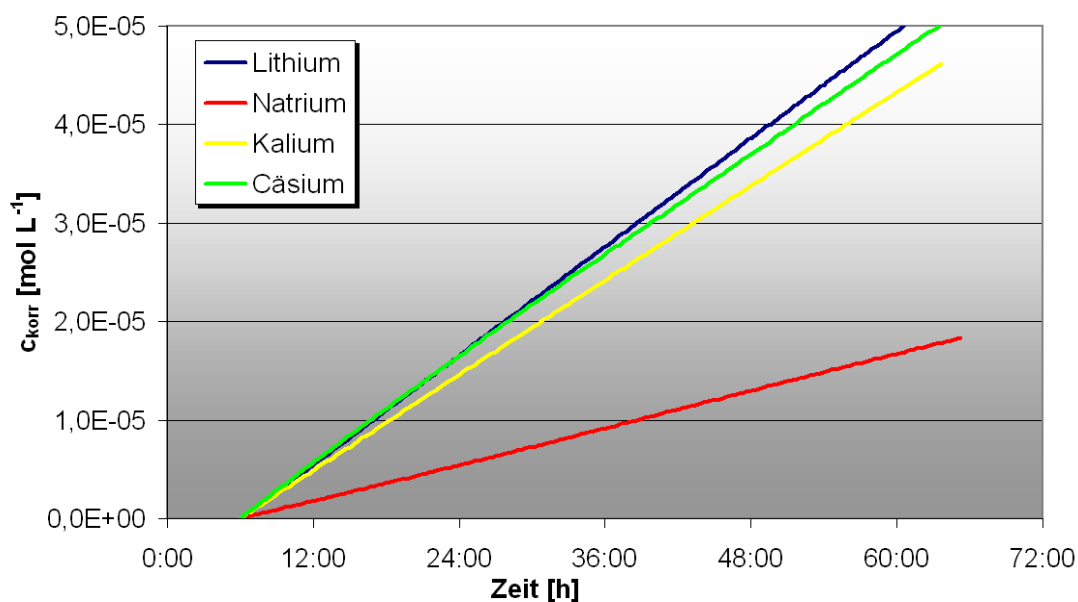
### 2.5.5. Transportversuche mit den tertiären Quadricyclan- und Norbornadienamiden

Mit den ethyl- und *iso*-propylsubstituierten Quadricyclan- und Norbornadienamiden **27e,f** und **28e,f** werden Transportexperimente in der SLM-Anordnung mit Alkalimetallnitraten durchgeführt. Dabei erhält man nur im Falle der *iso*-propylsubstituierten Derivate **27f** und **28f** sehr gut reproduzierbare Ergebnisse; die ethylsubstituierten Amide **27e** und **28e** liefern insgesamt sehr niedrige Transportraten, die in der Nähe der entsprechenden Blindversuchswerte liegen. Außerdem kommt es wahrscheinlich zur Auswaschung des Carriers aus der Membran, so daß in manchen Fällen nach einiger Zeit ( $t > 24$  Stunden) ein rapider Anstieg der Konzentrations-Zeit-Kurve zu beobachten ist, in anderen Fällen kommt der Transport dagegen völlig zum Stillstand. Es lassen sich aufgrund dieser Inkonsistenz keine quantitativen Aussagen über das Transportverhalten der ethylsubstituierten tertiären Amide treffen.

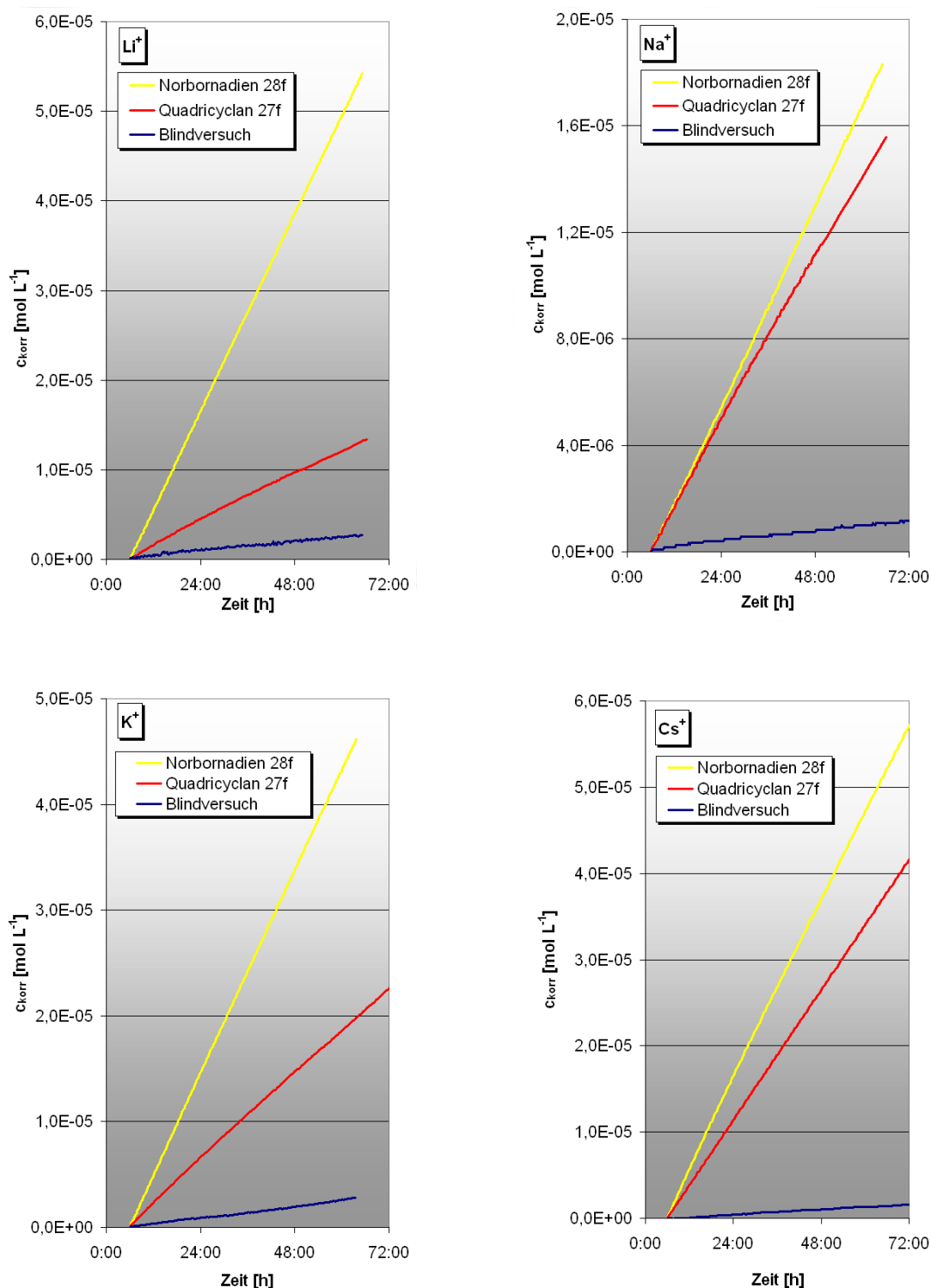
Die *iso*-propylsubstituierten Amide liefern dagegen Konzentrations-Zeit-Kurven, die einerseits sehr gut reproduzierbar sind und andererseits auch über lange Zeiträume streng linear verlaufen. Die Membranen können sogar in bis zu fünf aufeinanderfolgenden Experimenten unter identischen Bedingungen mit jeweils neuen wäßrigen Donor- und Akzeptorphasen wiederverwendet werden. Auch dann entspricht der Konzentrations-Zeit-Verlauf dem ursprünglichen Experiment. Damit weisen diese Membranen die höchste Langzeitstabilität aller in dieser Arbeit untersuchten Membranen auf. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe sind in den folgenden Abbildungen zusammengestellt. Zunächst werden jeweils für das Quadricyclan **27f** und das Norbornadien **28f** Transportverläufe für alle untersuchten Kationen dargestellt (*Abbildung 45 und 45*). Anschließend wird für jedes untersuchte Kation vergleichend die Transportkurve mit dem Quadricyclan **27f**, dem Norbornadien **28f** und der jeweilige Blindversuch ohne Carrier in der Membran gezeigt (*Abbildung 46*). In allen Fällen wurde wiederum die nichtlineare Einlaufphase von 6 Stunden korrigiert.



**Abbildung 45:** Konzentrations-Zeit-Verläufe bei den SLM-Transportexperimenten mit dem *iso*-propylsubstituierten tertiären Quadricyclanamid **27f** und Alkalimetallnitraten (korrigierte Werte)



**Abbildung 46:** Konzentrations-Zeit-Verläufe bei den SLM-Transportexperimenten mit dem *iso*-propylsubstituierten tertiären Norbornadienamid **28f** und Alkalimetallnitraten (korrigierte Werte)



**Abbildung 47:** Vergleichende Übersichten über das Transportverhalten der *iso*-propylsubstituierten Quadricyclan- und Norbornadienamide **27f** und **28f**

Aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen können wiederum die Ionenflüsse berechnet werden. Die Laufzeit der Experimente wurde gegenüber den Polyethern auf mindestens 48 Stunden verlängert. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität werden wie bei den ethersubstituierten Derivaten drei Werte angegeben: zum einen der durchschnittliche Ionenfluß  $J_{\text{Gesamt}}$  über den Zeitraum von 48 Stunden ab Versuchsbeginn (ausgenommen die nichtlineare Einlaufphase von 6 Stunden) und zum anderen zwei Durchschnittswerte über einen Zeitraum von jeweils 24 Stunden ( $J_{24\text{ A}}$  ab Versuchsbeginn und  $J_{24\text{ B}}$  in den darauffolgenden 24 Stunden). Ebenso wurden die Ionenflüsse für die entsprechenden Blindtransportversuche ohne Carrier in der Membran bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in den *Tabellen 12 bis 14* zusammengestellt.

**Tabelle 12:** Ionenflüsse (normiert auf Carrierkonzentration  $0,01\text{ mol L}^{-1}$ ) der Transportexperimente mit dem Quadricyclandi-*iso*-propylamid **27f** und Alkalimetallnitraten

Kation	$J_{\text{Gesamt}}$ [ $10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]	$J_{24\text{ A}}$ [ $10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]	$J_{24\text{ B}}$ [ $10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]
$\text{Li}^+$	2,07	2,23	1,91
$\text{Na}^+$	2,47	2,52	2,44
$\text{K}^+$	3,20	3,24	3,15
$\text{Cs}^+$	5,80	5,86	5,74

**Tabelle 13:** Ionenflüsse (normiert auf Carrierkonzentration  $0,01\text{ mol L}^{-1}$ ) der Transportexperimente mit dem Norbornadiendi-*iso*-propylamid **28f** und Alkalimetallnitraten

Kation	$J_{\text{Gesamt}}$ [ $10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]	$J_{24\text{ A}}$ [ $10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]	$J_{24\text{ B}}$ [ $10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]
$\text{Li}^+$	8,42	8,46	8,38
$\text{Na}^+$	2,85	2,78	2,92
$\text{K}^+$	7,36	7,50	7,23
$\text{Cs}^+$	8,08	8,35	7,80

**Tabelle 14:** Ionenflüsse der Blindtransportexperimente mit Alkalimetallnitraten

Kation	$J_{\text{Gesamt}}$ [ $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$J_{24 \text{ A}}$ [ $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$J_{24 \text{ B}}$ [ $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]
$\text{Li}^+$	3,55	3,98	3,11
$\text{Na}^+$	1,41	1,78	1,03
$\text{K}^+$	3,44	3,45	3,42
$\text{Cs}^+$	1,88	1,88	1,88

Bei der Betrachtung der Kurven fällt zunächst auf, daß die Blindflüsse ohne Carrier in der Membran stets etwa eine Größenordnung geringer sind als die entsprechenden Flüsse, die mit den Carriern gemessen wurden. Das Norbornadienamid **28f** transportiert alle untersuchten Kationen besser als das korrespondierende Quadricyclanamid **27f**. Dieser Unterschied in den Transportraten ist jedoch je nach Kation unterschiedlich stark ausgeprägt. Wenn man die durchschnittlichen Flüsse über die Gesamtlaufzeit ( $J_{\text{Gesamt}}$ ) vergleicht, findet man den größten Unterschied für  $\text{Li}^+$  mit einem Verhältnis von 4,07. Der kleinste Unterschied wird für  $\text{Na}^+$  mit 1,15 gefunden;  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  liegen mit 2,31 bzw. 1,39 im mittleren Bereich. Die Verhältnisse der Ionenflüsse zwischen Norbornadien und Quadricyclan sowie die Verhältnisse zu den Blindversuchen sind in *Tabelle 15* zusammengefaßt.

**Tabelle 15:** Verhältnisse zwischen den Ionenflüssen des Quadricyclanamids **27f**, des Norbornadienamids **28f** sowie der entsprechenden Blindversuche

Kation	$\frac{J_{\text{Gesamt}} (\text{Norb.})}{J_{\text{Gesamt}} (\text{Quad.})}$	$\frac{J_{\text{Gesamt}} (\text{Norb.})}{J_{\text{Gesamt}} (\text{Blind})}$	$\frac{J_{\text{Gesamt}} (\text{Quad.})}{J_{\text{Gesamt}} (\text{Blind})}$
$\text{Li}^+$	4,07	19,29	4,74
$\text{Na}^+$	1,15	16,47	14,26
$\text{K}^+$	2,31	17,42	7,56
$\text{Cs}^+$	1,39	34,92	25,07



Besonders auffällig ist ferner die Tatsache, daß  $\text{Na}^+$ , das vom Norbornadienamid **28f** bei weitem am besten komplexiert wird ( $K_{\text{ass}} = 13394 \text{ L mol}^{-1}$ ), die schlechtesten Transportergebnisse erzielt. Die Verhältnisse in den Extraktionsversuchen (System: Chloroform / Wasser) können offensichtlich nicht generell auf Transportexperimente (System: NPOE / Wasser) übertragen werden. Auch im Falle von  $\text{Li}^+$  lassen die Extraktionsversuche andere Ergebnisse für die Transportergebnisse erwarten als die, die tatsächlich gemessen werden. Während die Assoziationskonstanten mit beiden Liganden nahezu identisch sind, existiert im Transportexperiment der größte im Rahmen dieser Arbeit gemessene Unterschied zwischen Norbornadien und Quadricyclan. Es scheint, daß die Diffusionsphänomene als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine so wichtige Rolle spielen, daß die Grenzflächengleichgewichte, die bei den Extraktionsversuchen maßgeblich sind, im Hintergrund stehen.

Der einzige Trend, der sowohl im Extraktionsversuch als auch im Transportexperiment übereinstimmt, ist die Tatsache, daß das Norbornadienamid **28f** für alle untersuchten Alkalimetallkationen stets höhere Werte erzielt als das entsprechende Quadricyclanamid **27f**. Es ist allerdings zu bezweifeln, ob diese Aussage verallgemeinert werden kann. Eine allgemeingültige Vorhersage des Transportverhaltens ist nur mit Kenntnis der Assoziationskonstanten nicht möglich. Es müssen immer beide Typen von Experimenten durchgeführt werden.

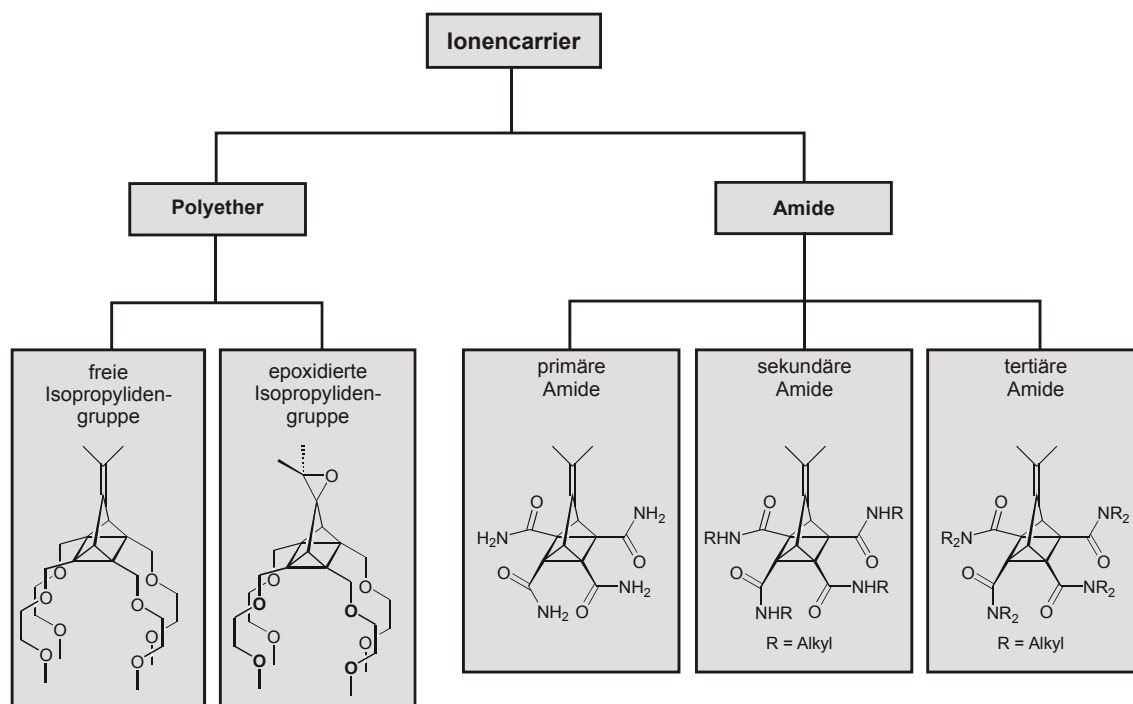
## 2.6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte die Möglichkeit untersucht werden, einen schaltbaren Ionencarrier auf der Basis der Norbornadien-Quadricyclan-Isomerisierung zu entwickeln. Zu diesem Zweck werden verschiedene vierfach symmetrisch substituierte Derivate hergestellt und eingehend untersucht. Vor allem folgende drei Voraussetzungen müssen für den Einsatz im aktiven Ionentransport erfüllt sein: Erstens muß sich das Komplexierungs- und Transportvermögen der beiden Isomere hinreichend stark unterscheiden. Beide Eigenschaften wurden getrennt untersucht, da sie nur bedingt korrelieren. Zweitens muß eine reversible Schaltbarkeit der Isomere erreicht werden, d.h. die Isomerisierung muß mit möglichst hohen Ausbeuten und ohne Nebenreaktionen durchführbar sein. Drittens müssen die Carrier lipophil genug sein, um sich in organischen Lösungsmitteln lösen, und um während eines Transportexperiments nicht in die wässrige Phase "auszubluten". Unter diesen Voraussetzungen wurden alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ionencarrier auf den Prüfstand gestellt. Die Ergebnisse sind im folgenden vergleichend aufgeführt.

### 2.6.1. Übersicht über die synthetisierten Ionencarriertypen und deren Isomerisierung

In dieser Arbeit wurden im wesentlichen zwei Typen von Substituenten mit dem Quadricyclan- bzw. Norbornadiengerüst verknüpft, die zur Komplexierung von Alkalimetallkationen geeignet sind: Ether- und Amidsubstituenten. Die Quadricyclan- und Norbornadienpolyether weisen jeweils acht Ethersauerstoffatome als Bindungsstellen auf, die Amide binden Kationen mit jeweils vier Carbonylsauerstoffatomen. Die ethersubstituierten Quadricyclane und Norbornadiene wurden darüberhinaus noch an der Isopropylidengruppe epoxidiert und die Eigenschaften der Epoxide getrennt untersucht. Es wurde eine Reihe von primären, sekundären und tertiären Norbornadien- und Quadricyclanamiden synthetisiert; jedoch sind ausschließlich die tertiären Amide zur wirksamen Komplexierung von Kationen in der Lage. Eine Über-

sicht über die Carriertypen ist in *Abbildung 48* gegeben (Beispiele sind jeweils die Quadricyclane).



**Abbildung 48:** Übersicht über die verschiedenen Typen der synthetisierten Ionen-carrier

Die Bedingungen für die Isomerisierungen zwischen den Norbornadienen und Quadricyclanen sind von den Substituenten abhängig. Grundsätzlich lassen sich unabhängig vom Typ der Substitution alle Norbornadienderivate photochemisch in die entsprechenden Quadricyclane überführen. Dabei variieren die Ausbeuten von ca. 50 % beim Polyether **11** bis zu quantitativer Umsetzung bei den sekundären Amidinen und den tertiären Ethylamiden **27e** bzw. **28e**. Die Ringöffnung ist in der Regel schwieriger. So lässt sich der Polyether **11** nur durch Adsorption an neutrales Aluminiumoxid zum Norbornadien **13** öffnen. Für das epoxidierte Derivat **14** führt der Elektronentransferkatalysator  $\text{TTA}^+\text{SbF}_6^-$  zwar zu quantitativer Reaktion, aber die Isolierung des Produkts ist sehr aufwendig. Die tertiären Amide lassen sich mit moderaten Ausbeuten photochemisch (254 nm) öffnen. Eine Übersicht über die Schaltvorgänge ist in *Tabelle 16* gegeben. Soweit nicht anders angegeben werden keine Nebenprodukte detektiert.

**Tabelle 16:** Übersicht über die Schaltvorgänge zwischen den Quadricyclan- und Norbornadienderivaten bei den verschiedenen Substitutionstypen

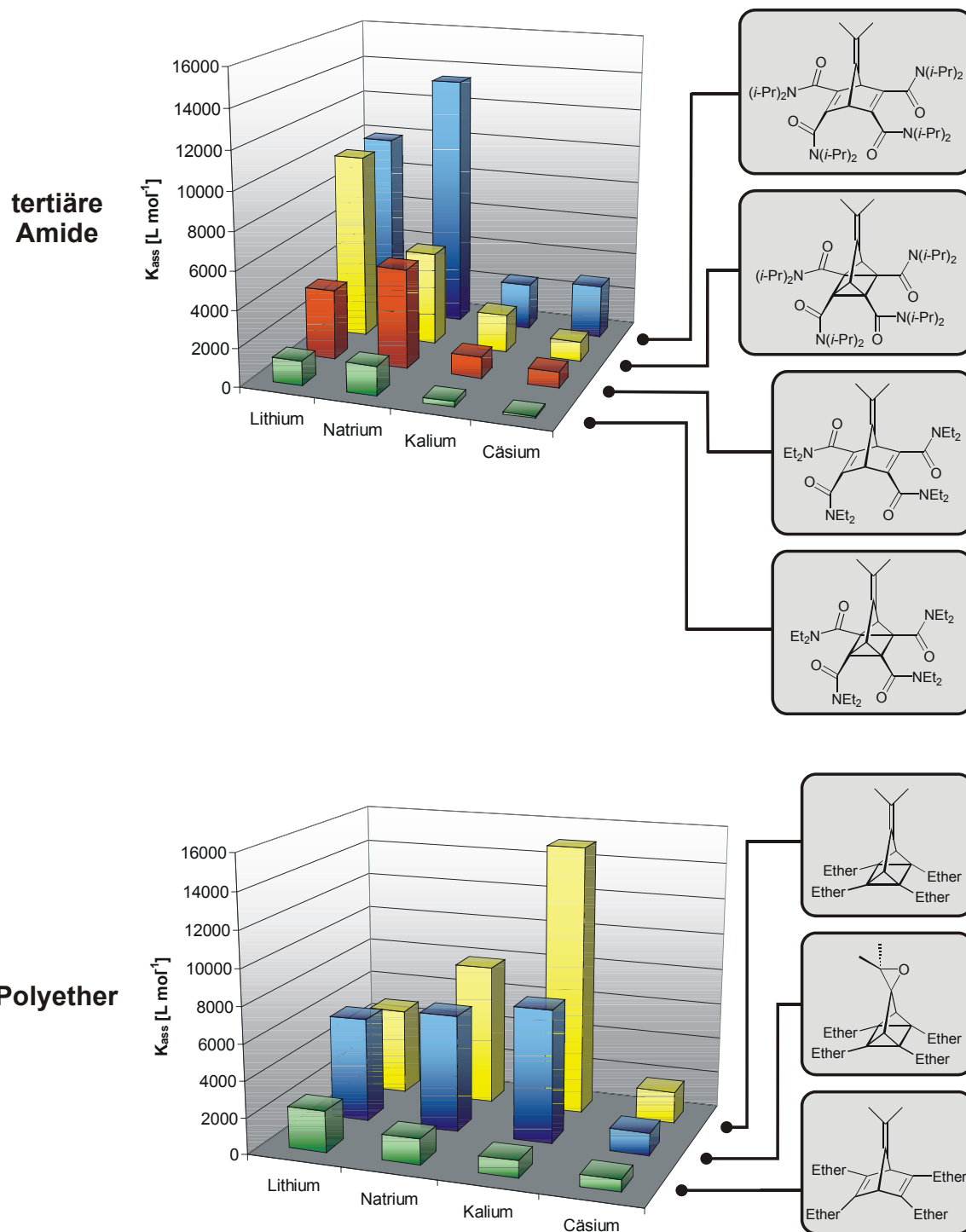
Ionencarrierpaar	Ringschluß Norbornadien- Quadricyclan	Öffnung Quadricyclan- Norbornadien
Polyether <b>11 und 13</b>	photochemisch, Hg-Hochdrucklampe Tetrahydrofuran, Duran- filter, 50 %	Adsorption an neutrales Aluminiumoxid, 71 %
epoxidierte Polyether <b>14 und 15</b>	-	Elektronentransfer- katalyse, $\text{TTA}^+\text{SbF}_6^-$ , quant.
tertiäre Ethylamide <b>27e und 28e</b>	photochemisch Hg-Hochdrucklampe Tetrahydrofuran, Duran- filter, quant.	photochemisch Hg-Niederdrucklampe Tetrahydrofuran, Quarz, 67 %.
tertiäre <i>iso</i> -Propylamide <b>27f und 28f</b>	photochemisch Hg-Hochdrucklampe Tetrahydrofuran, Duran- filter, 83 %	photochemisch Hg-Niederdrucklampe Tetrahydrofuran, Quarz, 50 %, Nebenprodukt.
sekundäre Amide	photochemisch Hg-Hochdrucklampe Tetrahydrofuran, Duran- filter, quant.	-

### 2.6.2. Komplexierungseigenschaften der verschiedenen Ionencarriertypen

Zur Untersuchung der Komplexierungseigenschaften wurden für die verschiedenen Carriertypen mit Hilfe der Pikratextraktionsmethode die Extraktions- und Assoziationskonstanten im System Chloroform / Wasser bestimmt. Aus diesen Experimenten geht eindeutig hervor, daß sowohl die Polyether als auch die tertiären Amide in der Lage sind, Alkalimetallsalze aus einer wäßrigen Lösung in eine organische Phase zu extrahieren. Das Extraktionsvermögen ist allerdings je nach Substitutionstyp sehr unterschiedlich ausgeprägt.

Bei den ethersubstituierten Derivaten weist stets das Quadricyclan die höheren Werte für  $K_{\text{ex}}$  bzw.  $K_{\text{ass}}$  auf, während es sich bei den tertiären Amidern genau umgekehrt verhält. Das Quadricyclanderivat **11** zeigt zudem bei der Bindung von Alkalimetallkationen eine deutliche Größenselektivität (Maximum für  $\text{K}^+$ ). Das entsprechende Norbornadien **13** bindet die Kationen deutlich schlechter und ohne Größenselektivität. Es deutet damit alles darauf hin, daß die Substituenten im Norbornadien **13** zu weit voneinander entfernt sind, um ein Kation effektiv zu binden und nur im Quadricyclan einen definierten Hohlraum bilden. Bei der Epoxidierung der Isopropylidengruppe geht die Größenselektivität allerdings zum großen Teil verloren. Die Werte für  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  sind sich sehr ähnlich; nur der Wert für das offenbar zu große  $\text{Cs}^+$  fällt stark ab.

Bei den amidsubstituierten Derivaten ist der von den Norbornadienen gebildete Hohlraum besser zur Aufnahme von Kationen geeignet als der der entsprechenden Quadricyclane. Die *iso*-propylsubstituierten tertiären Amide erreichen dabei stets höhere Werte als die ethylsubstituierten Analoga; das Norbornadienamid **28f** erreicht sein Maximum für  $\text{Na}^+$  mit einer Assoziationskonstanten in derselben Größenordnung wie der Polyether **11** für  $\text{K}^+$ . Eine vergleichende Übersicht über das Komplexierungsverhalten der untersuchten Carriertypen ist in *Abbildung 49* gegeben.



**Abbildung 49:** Übersicht über die Assoziationskonstanten der verschiedenen Carriertypen mit Alkalimetallkationen in Chloroform

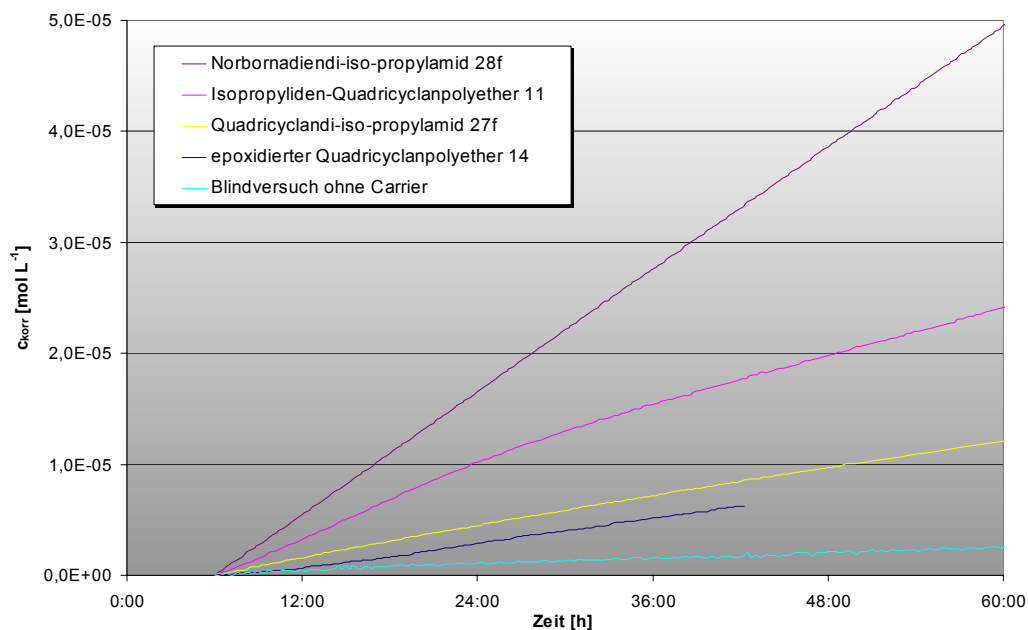
### 2.6.3. Transporteigenschaften der verschiedenen Ionencarriertypen

Zur Untersuchung der Transporteigenschaften der verschiedenen Ionencarriertypen wurden passive Transportexperimente in einer "supported liquid membrane"-Anordnung (SLM) durchgeführt. Sowohl ethersubstituierte Derivate als auch Amide sind in der Lage, Alkalimetallnitratre durch eine lipophile Membran zu transportieren. Da der Norbornadienpolyether **13** zersetzlich ist und das entsprechende Epoxid **15** nicht in hinreichender Menge isoliert werden kann, wurden nur mit den tertiären *iso*-Propylamiden **27f** und **28f** Transportexperimente mit beiden Isomeren durchgeführt.

Für den Einsatz als aktive Ionencarrier ist es unerlässlich, daß sich die Transportraten beider Isomere eines Carrierpaars hinreichend unterscheiden. Dieses Ziel wird von den tertiären *iso*-Propylamiden erreicht; für  $\text{Li}^+$  unterscheiden sich die Ionenflüsse etwa um den Faktor 4. Dabei übertrifft die Transportrate des Norbornadienamids **28f** diejenige des Quadricyclanpolyethers **11** sogar noch deutlich.

Bei allen Transportexperimenten stellt sich heraus, daß es unmöglich ist, aus dem Extraktionsverhalten Rückschlüsse auf das Transportverhalten zu ziehen. Dieser Sachverhalt kann am besten durch zwei Beispiele belegt werden: Zum einen besteht im Transportexperiment der größte Norbornadien/Quadricyclan-Unterschied für  $\text{Li}^+$ , obwohl die Assoziationskonstanten fast identisch sind. Zum anderen wird  $\text{Na}^+$  vom Norbornadien-*iso*-propylamid **28f** bei weitem am schlechtesten transportiert, obwohl  $K_{\text{ass}}$  den weitaus größten Wert hat und sogar ein Kristall des Komplexes erhalten wurde.

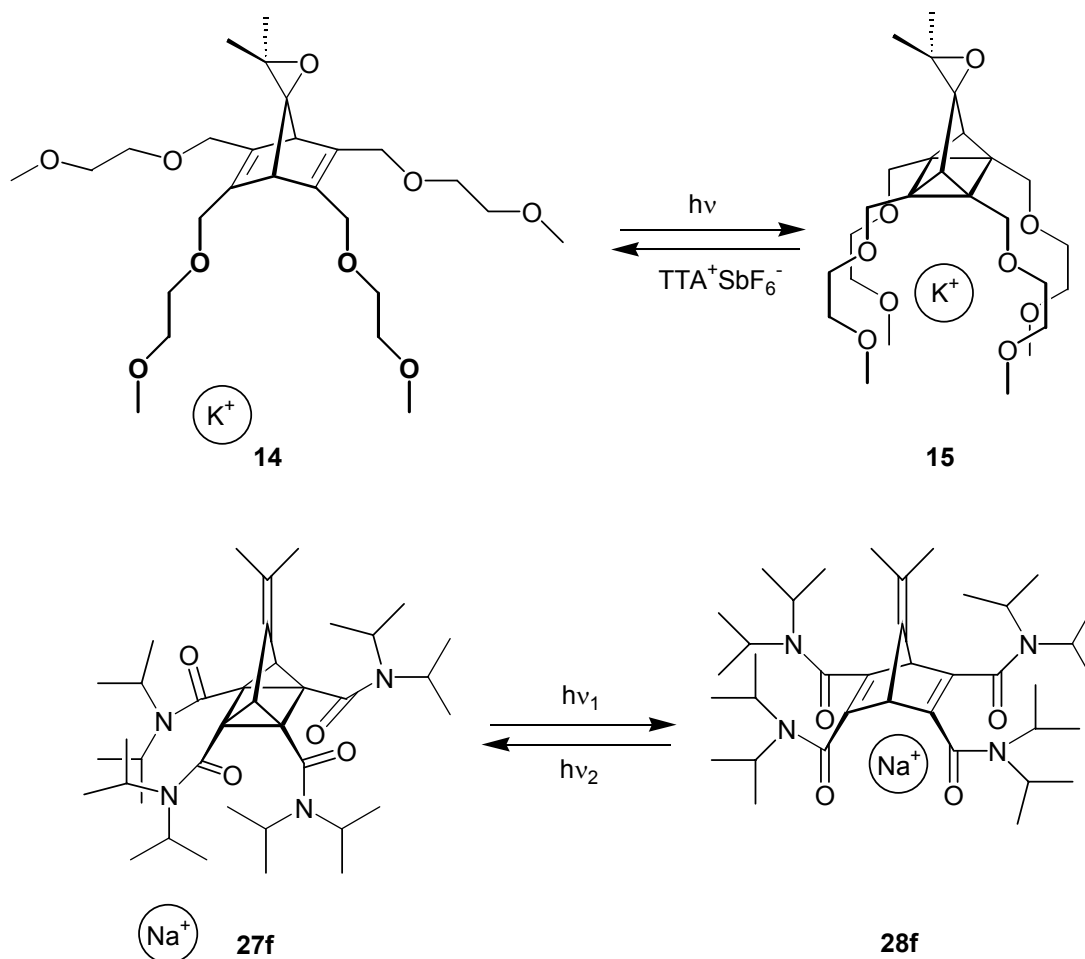
In einer vergleichenden Übersicht sind in *Abbildung 50* die Konzentrations-Zeit-Verläufe der verschiedenen untersuchten Carriertypen mit  $\text{LiNO}_3$  dargestellt.



**Abbildung 50:** Vergleich der Konzentrations-Zeit-Verläufe der verschiedenen Carriertypen mit  $\text{Li}^+$  als transportiertem Kation

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ionencarriertypen auf der Basis der Norbornadien-Quadricyclan-Isomerisierung werden die wesentlichen Voraussetzungen für den Aufbau eines aktiven Ionentransportsystems geschaffen. Es ist gelungen, zwei verschiedene photoschaltbare Systeme aufzubauen, deren Eigenschaften die ursprünglich postulierte "baggerartige" Bewegung der Substituenten bestätigen. Als vielversprechendste Kandidaten können die tertiären *iso*-Propylamide angesehen werden. Sowohl Assoziations- als auch Transportverhalten der beiden Isomeren unterscheidet sich ausreichend. Außerdem ist eine photochemische Schaltung der beiden Carrierformen möglich (Abbildung 51).





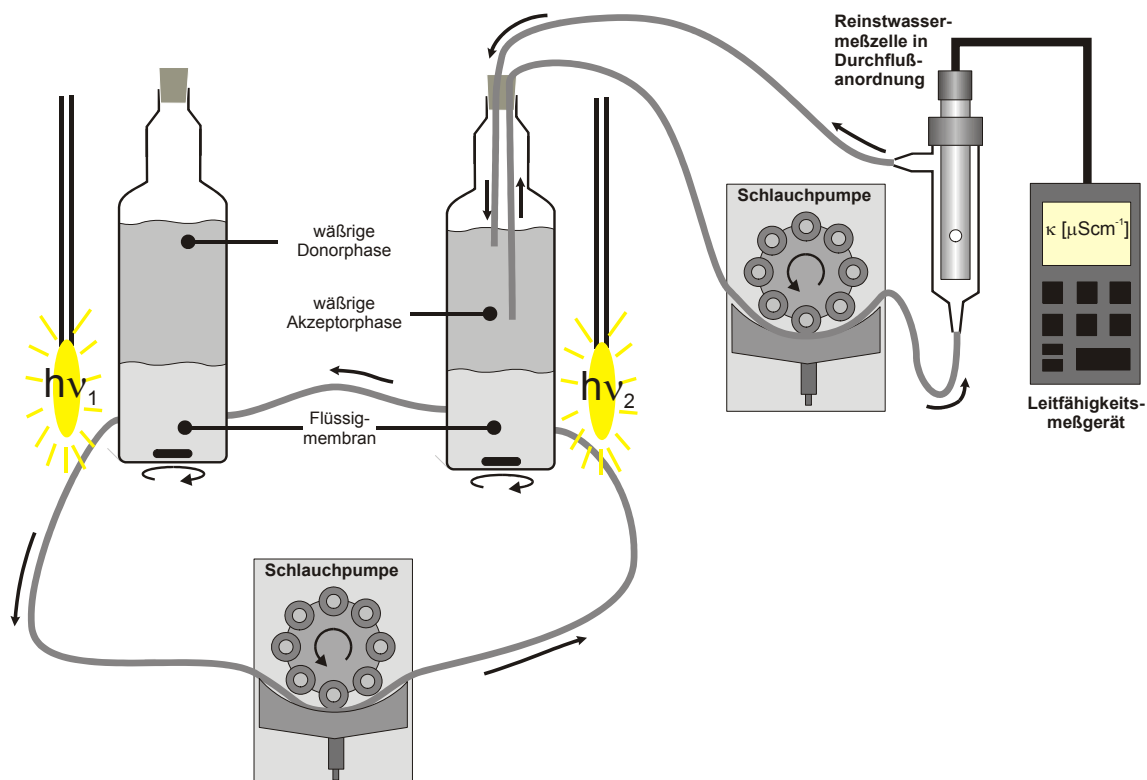
**Abbildung 51:** Schaltvorgänge zwischen den Ionencarriertypen

#### 2.6.4. Ausblick

Das größte Problem, das es beim Aufbau eines aktiven Ionentransports zu lösen gilt, ist die Frage der Detektierbarkeit des Transports. Die in dieser Arbeit beschriebenen passiven Transportraten sind in der Regel recht klein und werden in sehr stark verdünnter Lösung mit einer sehr empfindlichen Meßanordnung bestimmt. Für den aktiven Transport müßte einerseits die Donorphase eine gewisse Mindestkonzentration aufweisen, damit genug Ionen für den Transport vorhanden sind. Andererseits soll die Akzeptorphase mindestens die gleiche oder eine noch höhere Konzentration aufweisen,

damit der Transport gegen einen Konzentrationsgradienten erfolgt. In diesem Fall kann die Reinstwassermesszelle nicht mehr eingesetzt werden, und es wird schwierig, eine kleine Konzentrationsänderung in einer vergleichsweise konzentrierten Lösung zu detektieren.

Für den experimentellen Aufbau eines aktiven Ionentransports ist es nötig, die photochemische Schaltmöglichkeit in die Transportanordnung zu integrieren. Für die SLM-Anordnung würde das bedeuten, daß die Membran selbst aus einem lichtundurchlässigen Material bestehen sollte, so daß die Belichtung von außen erfolgen kann und die photochemische Reaktion nur an den Phasengrenzflächen zu den wäßrigen Phasen stattfindet. Denkbar wäre auch eine erweiterte BLM-Anordnung, in der die Membranphase im Kreislauf gepumpt wird und in zwei räumlich voneinander getrennten Bereichen mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlt werden kann (*Abbildung 52*).



**Abbildung 52:** Modifizierte BLM-Anordnung zur geplanten Durchführung von aktiven Transportexperimenten

Eine andere denkbare zukünftige Anwendung des in dieser Arbeit vorgestellten schaltbaren Norbornadien-Quadricyclan-Systems ist die Schaltung von Spinzuständen komplexierter Übergangsmetallkationen durch Variation der Ligandenfeldstärke bei der Isomerisierung/Reisomerisierung<sup>[69]</sup>. Ein solches System würde sich zur Speicherung von Information eignen.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Analytik und allgemeine Arbeitsmethoden

- NMR:** NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard oder in deuteriertem Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO-d}_6$ ) gemessen. Für die Multiplizitäten und Signalformen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal. Die Spektren wurden auf einem Bruker AM 400 - Spektrometer (400 MHz) gemessen.
- MS:** Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 8430-Massenspektrometer aufgenommen. Die Ionisationsmethode ist jeweils angegeben. Die Intensitäten der Peaks sind in % relativ zum Basispeak aufgeführt. Die HR-MS-Messungen wurden nach der *peak-matching*-Methode<sup>[70]</sup> durchgeführt.
- IR:** Die Infrarotspektren wurden auf einem Nicolet FT-IR-Spektrometer 320 gemessen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Preßling gemessen. Für die Intensitäten der Banden sind folgende Abkürzungen verwendet worden: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit
- UV/Vis:** Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Hewlett-Packard Diode Array Spektrometer 8542 A aufgenommen. Die Quarzküvetten besitzen eine Dicke von 1 cm.

**EA:** Die Elementaranalysen wurden auf einem Carlo-Erba Elemental Analyser 1106 gemessen.

**Schmelzpunktbestimmung:** Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren mit einem MelTemp II der Firma Laboratory Devices bestimmt und sind unkorrigiert.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet<sup>[71]</sup>. Die Ausgangschemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Acros-Chimica, Fluka, Merck und Riedel-de Haën bezogen.

Reaktionskontrolle wurde mittels Dünnschichtchromatographie mit DC-Aluminiumplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> und Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt. Alle chromatographischen Auftrennungen erfolgten, soweit nicht anders erwähnt, durch Flash-Säulenchromatographie (FLC) mit Glassäulen der Firma Aldrich. Als stationäre Phasen wurden Kieselgel 60 (Korngröße 40 - 63 µm) oder Aluminiumoxid 60 aktiv basisch (Korngröße 63 - 200 µm) der Firma Merck verwendet.

Die Belichtungen wurden mit Quecksilber-Hochdrucklampen Philips HPK 125 (125 W), Heraeus TQ 150 (150 W) und Heraeus TQ 718 (700 W) sowie mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe Heraeus TNN 15/32 (15 W) durchgeführt.

Die Flash-Vakuum-Pyrolysen (FVP) wurden mit Quarzrohren der Firma Aldrich und einem elektrischen Ofen der Firma Thermolyne (Typ 21100) durchgeführt.

Die pH-Werte der Pikratlösungen wurden mit einem pH-Meter der Firma WTW (Microprocessor-pH-Meter pH 95) mit einer Einstab-Meßkette Typ E65 gemessen.

Die Transportexperimente wurden mit Quarzhalfzellen durchgeführt, zwischen die als Gerüst eine Accurel<sup>®</sup> PP-Membran der Firma Akzo Nobel eingespannt wurde. Zur Verfolgung der Leitfähigkeit wurde ein Konduktometer LF 340 A der Firma WTW mit einer Reinstwassermeßzelle eingesetzt. Die Lösungen wurden mit Seralpur<sup>®</sup>-Wasser bzw. mit HPLC-Grade-Wasser der Firma Fluka angesetzt.

Die Synthesen der Verbindungen **3**, **6-15** wurden analog der von STARCK entwickelten Vorschriften durchgeführt bzw. durch Variation der Reaktionsbedingungen optimiert. Die spektroskopischen Daten sind identisch mit den von STARCK publizierten Werten<sup>[72]</sup>.

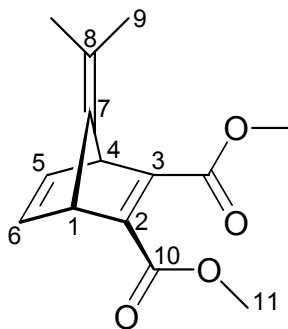
## 3.2. Ethersubstituierte Quadricyclan- und Norbornadienderivate

### 3.2.1. Quadricyclan- und Norbornadienester

#### 3.2.1.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (6)

45 mL (0,37 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (5) werden zu 47 mL (0,39 mol) 6,6-Dimethylfulven (4) langsam zugegeben. Nach kurzem Erwärmen setzt eine exotherme Reaktion ein, wobei leicht gekühlt wird. Danach wird zwei Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt und anschließend nach Zugabe eines Impfkristalls stehengelassen. Nachdem sich die Mischung verfestigt hat, wird aus 100 mL Ethanol umkristallisiert. Die über Nacht ausgefallenen farblosen Kristalle werden mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 77,89 g (0,31 mol, 85 %) farblose Kristalle.

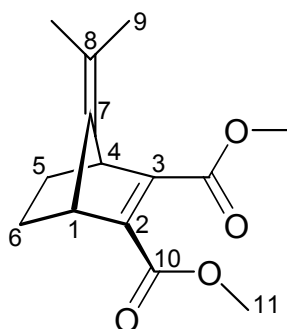


**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 7,01 - 6,99 (m, 2 H, 5,6-H); 4,43 - 4,41 (m, 2 H, 1,4-H); 3,80 (s, 6 H, 11-H); 1,48 (s, 6 H, 9-H).

### 3.2.1.2. 7-Isopropyliden-norborn-2-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (7)

20,00 g (80,60 mmol) 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (6) werden in 500 mL Methanol gelöst und mit 1,00 g Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) versetzt. Es wird bis zur Aufnahme von 1800 mL (80,36 mmol) Wasserstoff bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck in einer Hydrierapparatur nach Becker, Köhler und Reichardt hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel bei 50 °C im Vakuum entfernt. Beim Trocknen im Hochvakuum kristallisiert das leicht gelbliche Öl.

**Ausbeute:** 19,50 g (78,00 mmol, 96 %).



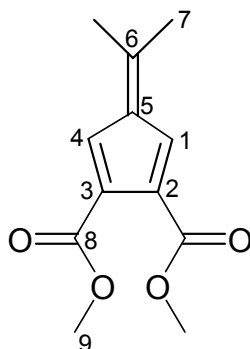
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 3,78 (s, 6 H, 11-H); 3,70 - 3,68 (m, 2 H, 1,4-H); 1,88 - 1,79 (m, 2 H, 5,6-H); 1,56 (s, 6 H, 9-H); 1,39 - 1,34 (m, 2 H, 5,6-H).

### 3.2.1.3. 6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbonsäuredimethylester (8)

9,25 g (37,00 mmol) 7-Isopropyliden-norborn-2-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (7) werden im Hochvakuum (0,03 mbar) bei 90 °C verdampft und bei 530-550 °C einer Flash-Vakuum-Pyrolyse unterzogen. In der Vorlage sammelt sich ein dunkelbraunes Öl, das sich teilweise verfestigt. Die Substanz kann ohne weitere Reinigung in der folgenden Stufe weiterverwendet werden.



**Ausbeute:** 8,05 g (36,24 mmol, 98 %).

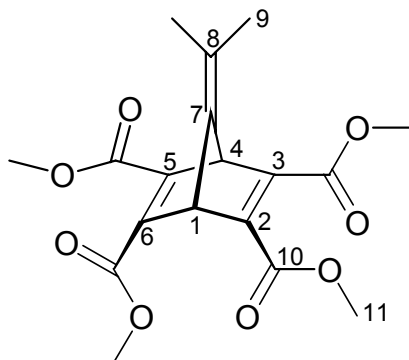


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7,15 (s, 2 H, 1,4-H); 3,83 (s, 6 H, 9-H); 2,32 (s, 6H, 7-H).

#### 3.2.1.4. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester (3)

8,00 g (36,02 mmol) 6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbonsäuredimethylester (8) und 20,46 g (144,06 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (5) werden in einem Druckrohr gemischt und unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach einer Stunde ist kein Edukt mehr vorhanden. Die noch heiße Mischung wird in einen Kolben überführt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einem Impfkristall versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 7,03 g (19,29 mmol, 56 %) weiße Kristalle.

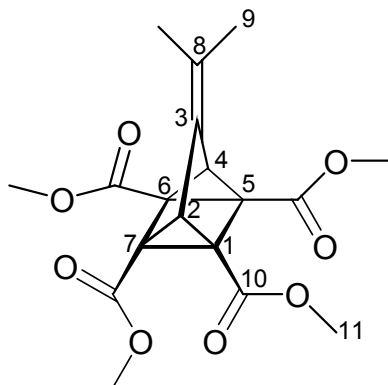


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 4,75 (s, 2 H, 1,4-H); 3,81 (s, 12 H, 11-H); 1,52 (s, 6H, 9-H).

### 3.2.1.5. 3-Isopropyliden-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (10)

6,80 g (18,66 mmol) 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester (**3**) werden in 300 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit einer 700 W-Quecksilberhochdrucklampe bei Raumtemperatur 22 Stunden lang belichtet. Die Reaktionslösung ist dabei mit der Perfluorverbindung FC40 unterschichtet. Während der Belichtung wird ein kontinuierlicher Stickstoffstrom von unten durch die Mischung geleitet. Der Verlauf der Umsetzung wird mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester 1/1,  $R_f$  = 0,38) verfolgt. Nach dem Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel bei 50 °C im Vakuum abgetrennt. Der zurückbleibende gelbliche Feststoff wird mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5,73 g (15,73 mmol, 84 %) weiße Kristalle.



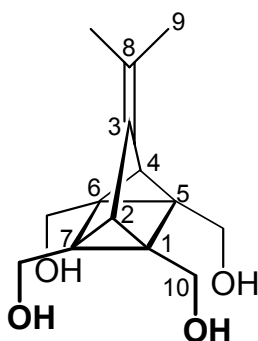
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3,75 (s, 12 H, 11-H); 3,24 (s, 2 H, 2,4-H); 1,92 (s, 6 H, 9-H).

### 3.2.2. Quadricyclan- und Norbornadienpolyether

#### 3.2.2.1. 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra(hydroxymethyl)-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (9)

5,25 g (14,4 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**10**) werden in 250 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und zu 2,45 g (64,42 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 130 mL trockenem Diethylether über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nachdem der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird noch 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL Wasser langsam zugetropft und das ganze Gemisch auf 400 g Eis gegossen. Der entstandene gallertartige Niederschlag wird abfiltriert und nacheinander mit 50 mL Tetrahydrofuran und 50 mL Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird zehnmal mit 120 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und bei 50 °C im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2,77 g (10,98 mmol, 77 %) weiße Kristalle.



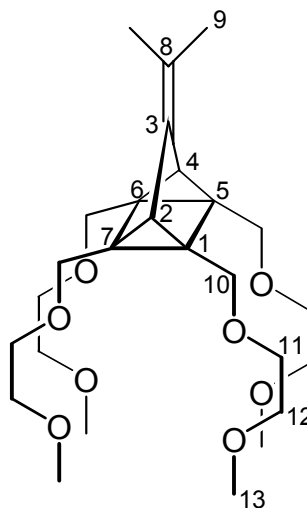
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 4,69 (s, br, 4 H, O-H); 4,40 - 4,33 (m, 4 H, 10-H); 3,52 - 3,46 (m, 4H, 10-H); 2,05 (s, 2H, 2,4-H); 1,82 (s, 6H, 9-H).

### 3.2.2.2. 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra-(2-methoxy-ethoxymethyl)-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**11**)

2,30 g (47,9 mmol) 50 %ige Natriumhydrid-Dispersion in Mineralöl werden durch zweimaliges Waschen mit je 30 mL trockenem Pentan vom Mineralöl befreit. Danach werden 90 mL trockenes Dimethylsulfoxid zugegeben und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen dunklen Lösung werden 1,50 g (5,95 mmol) 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra(hydroxymethyl)-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**9**) in 300 mL trockenem Dimethylsulfoxid sowie 6,00 g (26,0 mmol) 1-Methoxy-2-(toluol-4-sulfonyloxy)-ethan (**12**)<sup>[73]</sup> zügig zugegeben und weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird mit Dünnschichtchromatographie (Aluminiumoxid, Hexan/Essigester 1/1,  $R_f$  = 0,36) verfolgt. Danach werden weitere 6,00 g 1-Methoxy-2-(toluol-4-sulfonyloxy)-ethan (**12**) zugegeben und wieder über Nacht gerührt. Am folgenden Tag werden nochmals 2,00 g des Tosylats **12** zugegeben und über Nacht gerührt. Danach kann die Reaktion durch Zugabe von 300 mL Wasser abgebrochen werden. Das Gemisch wird sechsmal mit 150 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen zweimal mit 150 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C im Vakuum entfernt

und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/Ethanol 10/1,  $R_f = 0,46$ ) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1,51 g (3,12 mmol, 52 %) schwach gelbliches Öl.

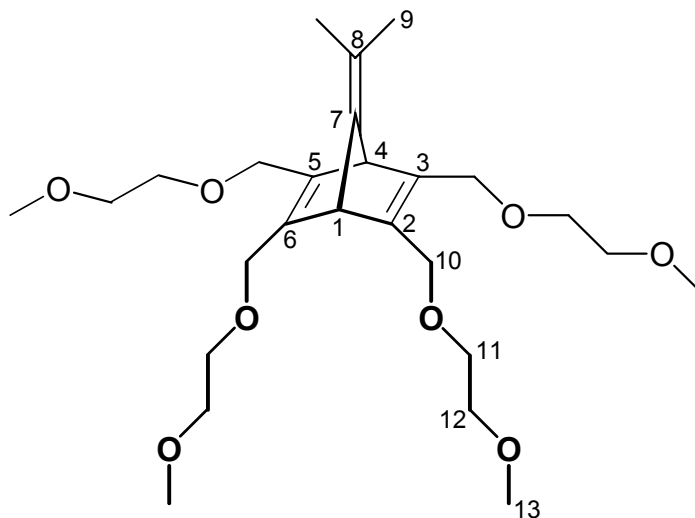


**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta = 3,95$  (d, 4 H,  $^2J = 11,8$  Hz, 10a-H); 3,77 (d, 4 H,  $^2J = 11,8$  Hz, 10b-H); 3,61 - 3,48 (m, 16 H, 11,12-H); 3,36 (s, 12 H, 13-H); 3,36 (s, 2 H, 2,4-H) 1,91 (s, 6 H, 9-H).

### 3.2.2.3. 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetra-(2-methoxy-ethoxymethyl)-norborna-2,5-dien (13)

1,00 g (2,06 mmol) 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra(2-methoxy-ethoxy-methyl)-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**11**) werden in 150 mL Dichlormethan gelöst und auf 50 g neutrales Aluminiumoxid 60 (ICN) adsorbiert. Das Pulver wird anschließend in eine Säule gegeben und das Produkt mit 1,5 L Dichlormethan eluiert. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C im Vakuum entfernt und der Rückstand nochmals durch Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether/Ethanol 10/1,  $R_f = 0,46$ ) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0,71 g (1,47 mmol, 71 %) gelbliches Öl.



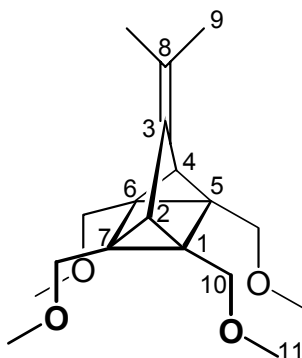
**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 4,21 (s, 8 H, 10-H); 4,04 (s, 2 H, 1,4-H); 3,55 - 3,42 (m, 16 H, 11,12-H); 3,37 (s, 12 H, 13-H); 1,45 (s, 6 H, 9-H).

#### 3.2.2.4. 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetramethoxymethyl-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (29)

1,53 g (31,8 mmol) 50 %ige Natriumhydrid-Dispersion in Mineralöl werden durch zweimaliges Waschen mit je 30 mL trockenem Pentan vom Mineralöl befreit. Danach werden 90 mL trockenes Dimethylsulfoxid zugegeben und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen dunklen Lösung werden 1,00 g (3,97 mmol) 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra(hydroxymethyl)-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (9) in 200 mL trockenem Dimethylsulfoxid sowie 2,00 mL (4,55 g, 32,04 mmol) Methyljodid zügig zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird mit Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Methanol/Essigester 1/2,  $R_f$  = 0,70) verfolgt. Danach kann die Reaktion durch die Zugabe von 300 mL Wasser abgebrochen werden. Das Gemisch wird sechsmal mit 150 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen zweimal mit 150 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C im Vakuum

entfernt und der Rückstand mittels Flashchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester 1/2,  $R_f = 0,30$ ) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1,01 g (3,24 mmol, 82 %) schwach gelbliches Öl.

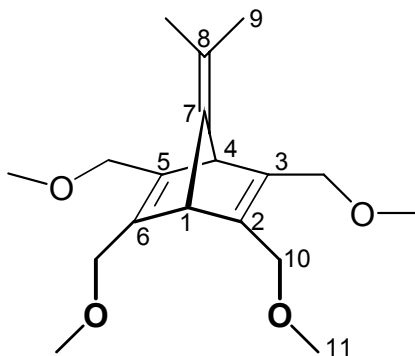


**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 3,85 (d, 4 H,  $^2J$  = 11,4 Hz, 10a-H); 3,67 (d, 4 H,  $^2J$  = 11,4 Hz, 10b-H); 3,32 (s, 12 H, 11-H); 1,90 (s, 2 H, 2,4-H); 1,83 (s, 6 H, 9-H).

### 3.2.2.5. 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetramethoxymethyl-norborna-2,5-dien (30)

0,50 g (1,62 mmol) 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetramethoxymethyl-tetracyclo-(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**29**) werden in 150 mL Dichlormethan gelöst und auf 50 g neutrales Aluminiumoxid 60 (ICN) adsorbiert. Das Pulver wird anschließend in eine Säule gegeben und das Produkt mit Hexan/Essigester 1/1 und später mit reinem Essigester eluiert. Das Lösungsmittel wird bei 50 °C im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester 1/2,  $R_f = 0,40$ ) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0,43 g (1,39 mmol, 86 %) gelbliches Öl.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 4,10 (s, 8 H, 10-H); 4,04 (s, 2 H, 1,4-H); 3,25 (s, 12 H, 11-H); 1,49 (s, 6 H, 9-H).

### 3.3. Epoxidierte Quadricyclan- und Norbornadienpolyether

#### 3.3.1. Dimethyldioxiran-Lösung in Aceton

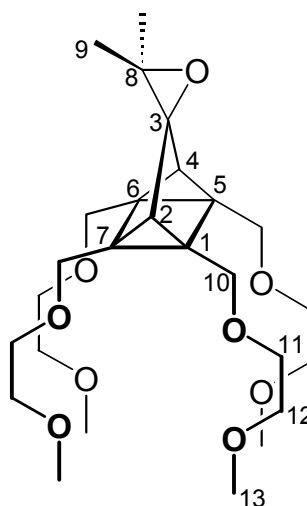
In einem 4 L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und luftgekühlter Destillationsbrücke werden 190 mL Aceton, 250 mL Wasser und 140 g Natriumhydrogencarbonat vorgelegt. Unter kräftigem Rühren werden 144 g Kaliumperoxomonosulfat-Tripelsalz portionsweise zugegeben. Anschließend wird die Apparatur schrittweise bis auf 90 - 100 mbar evakuiert; dabei schäumt die Mischung stark auf. In der mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage wird die gelbliche Dioxiran-Lösung aufgefangen, nach beendeter Reaktion mit wenig Kaliumcarbonat getrocknet und im Eisfach aufbewahrt. Die Konzentration wird durch Oxidation einer bekannten Menge Thioanisol zum entsprechenden Sulfoxid und Auswertung der Integralverhältnisse im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet. Die Konzentration der hergestellten Lösung betr 2,9 @10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>.



### 3.3.2. 1',5',6',7'-Tetra(2-methoxy-ethoxymethyl)-3,3-dimethyl-spiro[oxiran-2,3'-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan] (14)

0,50 g (1,03 mmol) 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetra(2-methoxy-ethoxymethyl)-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**11**) werden in 150 mL Dichlormethan gelöst. 40,7 mL der oben beschriebenen Dimethyldioxiranlösung in Aceton (1,18 mmol Dioxiran) werden über einen Zeitraum von 30 min zugetropft und noch weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, und das Produkt bleibt als nahezu farbloses Öl zurück.

**Ausbeute:** 0,51 g (1,03 mmol, >99 %).

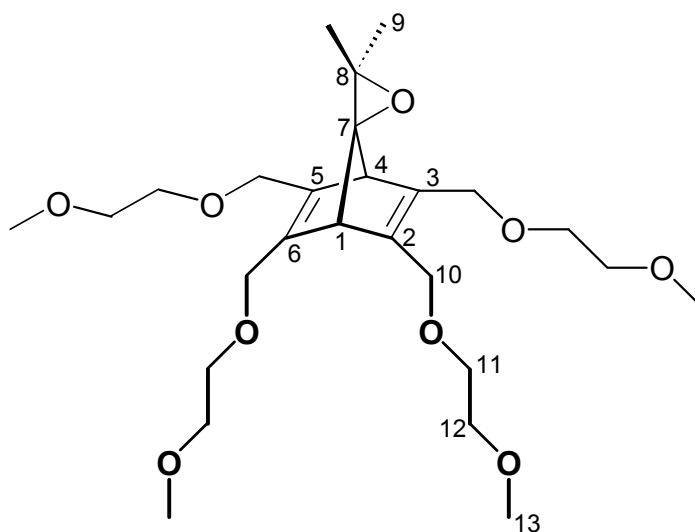


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 3,98; 3,96; 3,84; 3,71 (4 d, <sup>2</sup>J = 11,9 Hz, je 4 H, 10-H); 3,65 - 3,50 (m, 16 H, 11,12-H); 3,37 (2 s, 12 H, 13-H); 1,49 (s, 6 H, 9-H); 1,28 (s, 2 H, 2,4-H).

### 3.3.3. 2,3,5,6-Tetra(2-methoxy-ethoxymethyl)-3',3'-dimethyl-spiro[norborna-2,5-dien-7,2'-oxiran] (15)

0,40 g (0,80 mmol) 1',5',6',7'-Tetra(2-methoxy-ethoxymethyl)-3,3-dimethyl-spiro[oxiran-2,3'-tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan] (**14**), 0,11 g (0,38 mmol) Tris-*p*-tolylamin und 0,1 mL (0,44 mmol) Di-*tert*-butylpyridin werden in 50 mL trockenem Acetonitril gelöst und tropfenweise mit einer 1,57  $\cdot 10^{-2}$  molaren Lösung von Tris-*p*-tolylaminium-hexafluoroantimonat in Acetonitril versetzt. Die blaue Farbe der Katalysatorlösung verblaßt anfangs, bleibt jedoch nach einigen Tropfen bestehen. Insgesamt werden 0,25 mL zugetropft. Die Lösung wird noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt, danach auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingeeengt und über eine Florisilsäule (Diethylether/Ethanol 10/1) vorgereinigt. Nachdem die Verunreinigungen die Säule passiert haben, muß das Produkt mit reinem Ethanol von der Säule gespült werden. Dabei löst sich ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Florisils, der anschließend durch Eindampfen und Extraktion mit Dichlormethan entfernt wird. Dabei erhält man ein leicht gelbliches Öl, das im Hochvakuum getrocknet wird.

**Ausbeute:** 0,13 g (0,26 mmol, 33 %).



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 4,21 (s, 4 H, 10-H); 4,16; 4,12 (2 d, <sup>2</sup>J = 12,2 Hz, je 2 H, 10-H); 3,46-3,43 (m, 16 H, 11,12-H); 3,36 (s, 2 H, 1,4-H); 3,30 (s, 12 H, 13-H); 1,20 (s, 6 H, 9-H).

### 3.4. Quadricyclan- und Norbornadienamide

#### 3.4.1. Versuchte Synthesewege zu den Quadricyclan- und Norbornadienamiden

##### 3.4.1.1. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraamid (20) mit flüssigem Ammoniak

In einen 250 mL-Dreihalskolben in einem Methanolkältebad werden bei -50 /C 100 mL Ammoniak aus einer Gasflasche einkondensiert. Nach der Zugabe von 0,50 g (1,37 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (10) wird die Suspension 8 Stunden bei -40 /C gerührt und das Ammoniak anschließend über Nacht abgedampft. Der farblose Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0,50 g.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):** Das Spektrum entspricht vollständig dem Spektrum des Edukts.

##### 3.4.1.2. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraamid (20) mit flüssigem Ammoniak und Lithiumamid

In einen 250 mL-Dreihalskolben in einem Methanolkältebad werden bei -50 /C 100 mL Ammoniak aus einer Gasflasche einkondensiert. Danach werden 0,18 g

(7,83 mmol) Lithiumamid zugegeben, so daß sich eine leicht trübe Lösung bildet. Nach der Zugabe von 0,50 g (1,37 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**10**) wird die Suspension 8 Stunden bei -40 °C gerührt und das NH<sub>3</sub> anschließend über Nacht abgedampft. Das Rohprodukt wird zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0,36 g.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):** Das Spektrum entspricht dem Spektrum des Edukts, jedoch mit leicht verbreiterten Signalen.

**Anmerkung:** Diese Synthese führt auch bei der Verwendung der zehnfachen Menge an Lithiumamid nicht zum erwünschten Produkt; auch in diesem Fall erhält man das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Edukts mit verbreiterten Signalen. Ebenso liefert die Verwendung von Natriumamid anstelle von Lithiumamid unter sonst gleichen Bedingungen nicht das gewünschte Produkt; hier kommt es stattdessen zur Zersetzung.

#### 3.4.1.3. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraamid (**20**) mit Lithiumamid in Tetrahydrofuran

1,65 g (71,74 mmol) Lithiumamid und 0,50 g (1,37 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**10**) werden in 150 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Die Mischung färbt sich beim Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden tiefbraun. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zur Reinigung mit 10 mL Wasser versetzt. Da sich der Rückstand zügig auflöst, kann das Produkt nicht gebildet worden sein; anscheinend ist es zur Zersetzung gekommen.

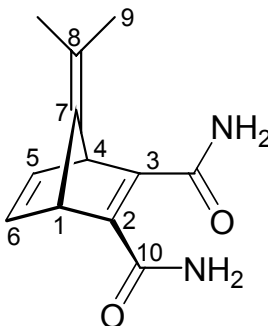
### 3.4.2. Darstellung von primären Norbornadien- und Quadricyclanamiden aus den Estern mit wässrigem Ammoniak

#### 3.4.2.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurediamid (18)

1,00 g (4,03 mmol) 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (6) und 15 mL 26 %ige wässrige Ammoniaklösung werden in einem Schlenkrohr zusammengegeben, kurz im Ultraschallbad aufgeschlämmt und dann vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Mischung filtriert und das Filtrat verworfen. Der weiße Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 0,23 g (1,06 mmol, 26 %).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 250 °C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8,77; 7,58 (2 s, br, je 2 H, N-H); 6,99 - 6,97 (m, 2 H, 5,6-H); 4,52 - 4,50 (m, 2 H, 1,4-H); 1,42 (s, 6 H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 165,39 (C<sub>q</sub>, C=O); 161,15 (C<sub>q</sub>, C-7); 153,12 (C<sub>q</sub>, C-2,3); 142,39 (CH, C-5,6); 98,24 (C<sub>q</sub>, C-8); 53,75 (CH, C-1,4); 18,23 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 218 ([M<sup>+</sup>], 10); 201 (100); 186 (38); 173 (34); 158 (20); 157 (20); 130 (25); 115 (22); 106 (22); 91 (30); 77 (10).

**IR (KBr):**  $\nu = 3430$  (br); 3080 (m); 2911 (m); 1673 (ss); 1655 (ss); 1637 (s); 1597 (s); 1401 (s); 1377 (s); 1370 (m); 782 (s); 673 (m); 657 (m); 642 (m); 629 (m).

**UV/Vis (Methanol):**  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 208 nm (4,186); 228 nm (sh, 3,948).

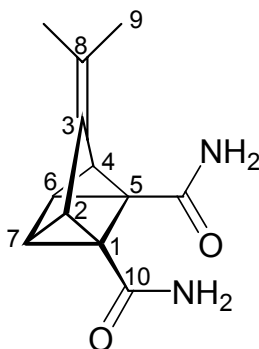
**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ : C: 66,04 %; H: 6,47 %; N: 12,84 %; gef. C: 65,81 %; H: 6,49 %; N: 12,77 %.

#### 3.4.2.2. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbonsäurediamid (19)

0,50 g (2,02 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (**31**) und 2 mL 26 %ige wässrige Ammoniaklösung werden bei Raumtemperatur zusammengegeben, im Ultraschallbad aufgeschlämmt und drei Tage gerührt. Danach wird der Ansatz zur Trockene eingedampft und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wird der leicht gelbliche Feststoff in wenig Dimethylformamid unter Erwärmen gelöst und nach Zugabe von Aceton im Eisfach kristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 35 mg (0,16 mmol, 8 %).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 220 /C.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 8,09; 7,09 (2 s, br, je 2 H, N-H); 2,68 - 2,66; 2,52 - 2,50 (2m, je 2 H, 2,4,6,7-H); 1,86 (s, 6 H, 9-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 172,70 ( $\text{C}_q$ , C=O); 134,53 ( $\text{C}_q$ , C-8); 123,01 ( $\text{C}_q$ , C-3); 34,73 (CH, C-2,4); 33,28 ( $\text{C}_q$ , C-1,5); 27,79 (CH, C-6,7) 21,82 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 218 ( $[\text{M}^+]$ , 7); 201 (100); 186 (22); 174 (24); 145 (20); 157 (20); 130 (32); 115 (36); 106 (20); 91 (46); 77 (18); 65 (10).

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3418 (br); 3375 (s); 3301 (s); 3087 (s); 1650 (ss); 1617 (ss); 1578 (s); 1536 (s); 1435 (s); 1413 (s); 1164 (m); 930 (m); 851 (m).

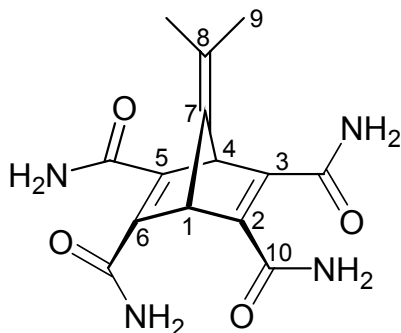
**UV/Vis (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 206 nm (3,131); 226 nm (sh, 3,122).

#### 3.4.2.3. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraamid (17)

0,76 g (2,09 mmol) 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-tetracarbonsäuretetramethylester (**3**) und 15 mL 26 %ige wäßrige Ammoniaklösung werden im Ultraschallbad aufgeschlämmt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das farblose Rohprodukt von der braunen Mutterlauge abfiltriert, aus Ethanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 31 mg (0,10 mmol, 5 %).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 220  $^{\circ}\text{C}$ .



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta$  = 8,64; 8,02 (2 s, br, je 4 H, N-H); 4,75 (s, 2 H, 1,4-H); 1,53 (s, 6 H, 9-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta$  = 165,73 ( $\text{C}_q$ , C=O); 153,70 ( $\text{C}_q$ , C-7); 152,78 ( $\text{C}_q$ , C-2,3,5,6); 106,13 ( $\text{C}_q$ , C-8); 57,19 (CH, C-1,4); 18,51 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 304 ( $[\text{M}^+]$ , 32); 287 (100); 270 (60); 242 (21); 227 (22); 176 (40); 128 (10); 115 (9); 77 (10).

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3360 (br); 3305 (br); 3188 (m); 1676 (ss); 1656 (ss); 1625 (ss); 1411 (s); 1372 (s); 615 (m).

**UV/Vis (Methanol):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 205 nm (6,334); 238 nm (sh, 6,057).

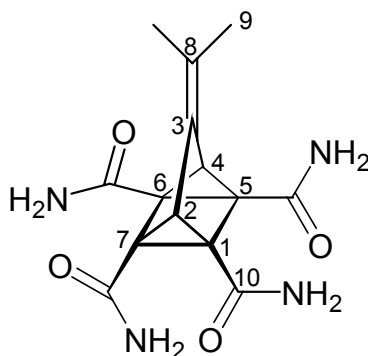


### 3.4.2.4. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraamid (20)

0,50 g (1,37 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**10**) und 4 mL 26 %ige wäßrige Ammoniaklösung werden bei Raumtemperatur im Ultraschallbad aufgeschlämmt und fünf Tage lang gerührt. Danach wird die Mischung filtriert; der farblose Rückstand wird mit 5 mL Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 170 mg (0,56 mmol, 41 %).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 210 /C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 9,40; 7,78 (2 s, br, je 4 H, N-H); 3,22 (s, 2 H, 2,4-H); 1,92 (s, 6 H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 170,74 (C<sub>q</sub>, C=O); 130,02; 129,03 (C<sub>q</sub>, C-3,8); 43,86 (C<sub>q</sub>, C-1,5,6,7); 43,58 (CH, C-2,4); 21,85 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 304 ([M<sup>+</sup>], 11); 287 (68); 270 (100); 243 (22); 238 (47); 225 (20); 199 (18); 176 (31); 149 (36); 127 (18); 115 (21); 103 (15); 77 (22).

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3284 (br); 3136 (s); 2996 (w); 1661 (ss); 1586 (ss); 1444 (m); 1411 (m); 811 (m); 749 (m); 706 (m); 521 (m).

**UV/Vis (Methanol):**  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 206 nm (4,260); 238 nm (sh, 4,173).

**HR-MS:** ber. f.  $C_{14}H_{16}N_4O_4$ : 304,11716; gef. 304,11719  $\pm$  2 ppm.

### 3.4.3. Versuche zur Synthese des Quadricyclananilids 25

#### 3.4.3.1. Versuchte Synthese von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-phenylamid (25) aus dem Tetraester 10 und Anilin

0,50 g (1,37 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**10**) und 0,75 mL (6,58 mmol) frisch destilliertes Anilin werden in einem Schlenkrohr unter Stickstoff zwei Stunden bei 100 - 120 /C gerührt; dabei färbt sich die Mischung bräunlich gelb. Nach dem Abkühlen verfestigt sich das Reaktionsgemisch. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird direkt vom Rohprodukt aufgenommen.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):** Das Spektrum entspricht vollständig den Spektren von Anilin und dem Tetraester **10**.

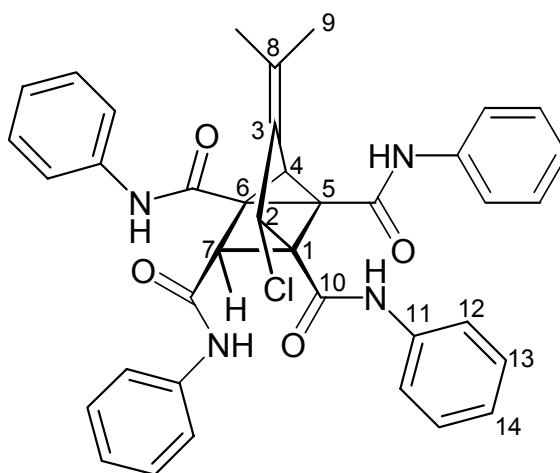
**Anmerkung:** Bei längerer Reaktionsdauer (insgesamt vier Stunden) färbt sich der Ansatz wahrscheinlich aufgrund der Zersetzung des Anilins dunkelbraun. Das Edukt **10** wird auch in diesem Fall unzersetzt zurückgewonnen. Auch die Reaktionsführung bei höheren Temperaturen (150 /C) führt nur zu Zersetzungsprodukten und unveränderten Edukten.

### 3.4.3.2. 2-Chlor-3-isopropyliden-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-phenylamid (26) (unerwünschte HCl-Addition)

500 mg (1,62 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure (23) werden in 25 mL trockenem Chloroform suspendiert und mit einem Eis-Kochsalz-Bad unter Rühren auf -10 °C abgekühlt. Nach der Zugabe von 1,2 mL (12,96 mmol) Oxalylchlorid und 2-3 Tropfen Dimethylformamid wird noch 30 min bei -10 °C gerührt, wobei eine Gasentwicklung einsetzt. Danach wird das Kühlbad entfernt und noch zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei färbt sich die Mischung langsam dunkelbraun. Das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid werden im Hochvakuum entfernt. Nach der erneuten Zugabe von 25 mL Dichlormethan wird mit 3,0 mL (32,97 mmol) Anilin versetzt, noch 10 min weitergerührt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Dieser Niederschlag wird mit 150 mL Methanol extrahiert und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 220 mg (0,341 mmol, 21 %).

**Schmelzpunkt:** 275 °C (schmilzt unter Zersetzung).



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 12,12; 10,57; 10,21; 9,90 (4 s, br, je 1 H, N-H); 7,67 (d, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 2H, 12-H); 7,50 (d, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2 H, 12-H); 7,45 - 7,38 (m, 6 H, Phenyl-H);

7,27 (dd . t,  $^3J = 7,6$  Hz, 2 H, 13-H); 7,24 - 7,18 (m, 5 H, Phenyl-H); 7,15 (dd . t,  $^3J = 7,6$  Hz, 2 H, 13-H); 7,07 (dd . t,  $^3J = 7,4$  Hz, 1 H, 14-H); 7,03 (dd . t,  $^3J = 7,5$  Hz, 1 H, 14-H); 6,98 (dd . t,  $^3J = 7,5$  Hz, 2 H, 14-H); 4,11; 3,81; 3,71 (3 s, je 3 H, 2,4,7-H); 1,95; 1,94 (2 s, je 3 H, 9-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,6 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta = 167,50$ ; 166,73; 165,14; 164,50 ( $\text{C}_q$ , C=O); 138,78; 138,54; 137,96; 137,88 ( $\text{C}_q$ , C-11); 131,15 ( $\text{C}_q$ , C-3); 128,72; 128,59; 128,41; 128,16 (CH, C-13); 124,81 ( $\text{C}_q$ , C-8); 124,78; 123,97; 123,53; 123,04 (CH, C-14); 121,74; 120,23; 119,88; 119,67 (CH, C-12); 79,32; 46,33; 44,42 ( $\text{C}_q$ , C-1,5,6); 54,05; 49,43; 33,09 (CH, C-2,4,7); 21,14; 20,31 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 644 ( $[\text{M}^+]$ , 57); 608 (35); 552 (75); 516 (23); 459 (78); 423 (20); 395 (45); 367 (15); 327 (30); 304 (18); 276 (38); 252 (20); 220 (10); 204 (12); 157 (17); 120 (17); 93 (100); 65 (25).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3432 (br); 3282 (m); 3064 (m); 3048 (m); 3034 (m); 2993 (m); 2921 (m); 1683 (ss); 1649 (ss); 1621 (ss); 1598 (ss); 1547 (ss); 1499 (ss); 1446 (ss); 1331 (m); 1324 (m), 758 (s); 690 (s).

**UV/Vis (Acetonitril):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 198 nm (sh, 4,902); 250 (4,645).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{ClN}_4\text{O}_4$ : 644,2190; gef. 644,2183  $\pm$  3 ppm.

### 3.4.4. Sekundäre Quadricyclanamide

#### 3.4.4.1. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetra-chlorid

500 mg (1,62 mmol) 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure (**23**) und 1,91 g (13,86 mmol) Kaliumcarbonat werden in 25 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und im mit Eis und Wasser gefüllten Ultraschallbad auf 0 °C abgekühlt. Unter Ultraschall werden 0,60 mL (6,93 mmol) Oxalylchlorid und anschließend 2-3 Tropfen Dimethylformamid mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin setzt in der trüben Mischung eine kräftige Gasentwicklung ein, die nach etwa 45 min beendet ist. Der Feststoff hat sich von der klaren überstehenden gelbgrünlichen Lösung deutlich abgesetzt.

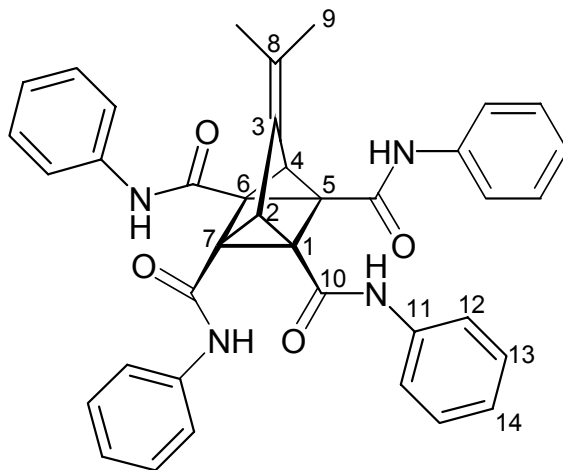
Diese Reaktionsmischung wird nicht aufgearbeitet, sondern für die nachfolgenden Umsetzungen mit den diversen Aminen direkt weiterverwendet.

#### 3.4.4.2. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetra-kis-phenylamid (**25**)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (32,26 mmol) frisch destilliertes Anilin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 15 min gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Anilinhydrochlorid und den anorganischen Salzen abgetrennt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende gelbgrünliche Feststoff wird mit 150 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Dabei erhält man einen gelben Feststoff, der nochmals aus Aceton umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet wird.

**Ausbeute:** 380 mg (0,63 mmol, 39 %).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 200 /C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 13,01; 11,70 (2 s, br, je 2 H, N-H); 7,73; 7,66 (2 d, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, je 4 H, 12-H); 7,40 - 7,25 (m, 8 H, 13-H); 7,18 - 7,13 (m, 4 H, 14-H); 3,43 (s, 2 H, 2,4-H); 1,99 (s, 6 H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 169,06; 167,08 (C<sub>q</sub>, C=O); 137,94; 137,73 (C<sub>q</sub>, C-11); 131,64 (C<sub>q</sub>, C-8); 129,27 (C<sub>q</sub>, C-3); 128,97 (CH, C-13); 124,88; 124,65 (CH, C-14); 120,51; 120,43 (CH, C-12); 47,37; 45,31 (C<sub>q</sub>, C-1, 5, 6, 7); 46,20 (CH, C-2, 4); 22,39 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 608 ([M<sup>+</sup>], 35); 515 (5); 423 (10); 395 (5); 330 (7); 252 (15); 212 (5); 119 (18); 93 (100); 65 (20).

**IR (KBr):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3343 (br); 3052 (m); 3016 (m); 1697 (s); 1605 (s); 1579 (s); 1510 (m); 1461 (m); 1417 (m); 773 (m).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (sh, 4,724); 260 (4,812).

**HR-MS:** ber. f.  $C_{38}H_{32}N_4O_4$ : 608,2424; gef. 608,2415  $\pm$  3 ppm.

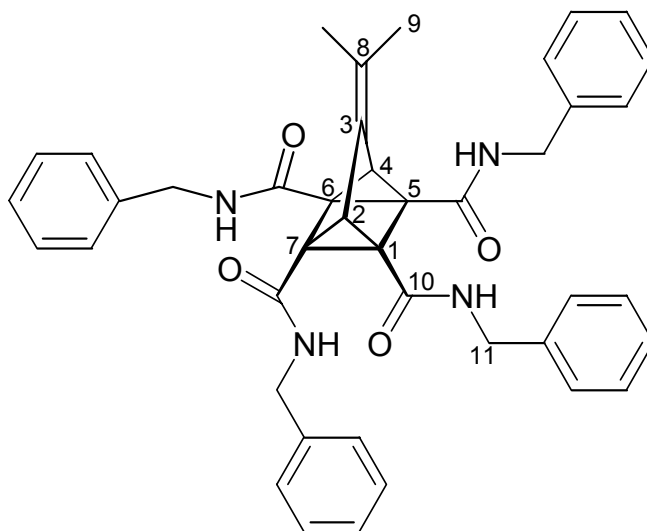
**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{38}H_{32}N_4O_4$ : C: 74,98 %; H: 5,30 %; N: 9,20 %; gef. C: 75,19 %; H: 5,22 %; N: 9,19 %.

#### 3.4.4.3. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetra-kis-benzylamid (27a)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (28,54 mmol) Benzylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Benzylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit 100 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Der farblose Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 790 mg (1,19 mmol, 73 %).

**Schmelzpunkt:** 195 /C.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 11,34; 9,95 (2 s, br, je 2 H, N-H); 7,30 - 7,24 (m, 20 H, Phenyl-H); 4,50 - 4,35 (m, 8 H, 11-H); 3,13 (s, 2 H, 2,4-H); 1,90 (s, 6 H, 9-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 170,54; 168,56 ( $\text{C}_q$ , C=O); 137,60 ( $\text{C}_q$ , C-12); 129,71; 129,61 ( $\text{C}_q$ , C-3,8); 128,21 (CH, C-14); 127,24 (CH, C-13); 126,85 (CH, C-15); 44,86 (CH, C-2,4); 43,82 ( $\text{C}_q$ , C-1,5,6,7); 43,48; 43,05 ( $\text{CH}_2$ , C-11); 21,90 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 664 ( $[\text{M}^+]$ , 20); 557 (12); 450 (10); 359 (12); 318 (8); 106 (44); 91 (100).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3450 (br); 3210 (m); 3029 (s); 2938 (m); 2915 (m); 2882 (m); 1634 (ss); 1578 (ss); 1494 (s); 1454 (s); 1436 (s); 1426 (s); 1401 (m); 1356 (m); 1325 (m); 1291 (m); 1081 (m); 1027 (m); 1021 (m); 737 (s); 717 (s); 702 (s); 602 (m); 522 (m).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 244 nm (4,290).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$ : 664,30496; gef. 664,3037  $\pm$  2 ppm.



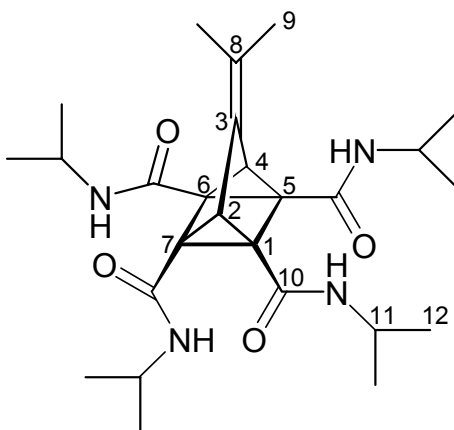
**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{42}H_{40}N_4O_4$ : C: 75,88 %; H: 6,06 %; N: 8,43 %; gef. C: 75,67 %; H: 6,04 %; N: 8,31 %.

**3.4.4.4. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-*iso*-propylamid (27b)**

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (35,29 mmol) Isopropylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Isopropylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit 50 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Der farblose Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 170 mg (0,36 mmol, 22 %).

**Schmelzpunkt:** 228 /C (schmilzt unter Zersetzung).



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 10,86; 9,49 (2 s, br, je 2 H, N-H); 4,08 - 4,00 (m, 4 H, 11-H); 2,97 (s, 2 H, 2,4-H); 1,88 (s, 6 H, 9-H); 1,20 - 1,17 (m, 24 H, 12-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 169,50; 168,00 ( $\text{C}_q$ , C-10); 130,46; 129,05 ( $\text{C}_q$ , C-3,8); 44,88 (CH, C-2,4); 41,94 (CH, C-11); 41,39 ( $\text{C}_q$ , C-1,5,6,7); 22,24; 22,22 ( $\text{CH}_3$ , C-9,12).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 472 ( $[\text{M}^+]$ , 35); 457 (12); 413 (75); 370 (10); 354 (100); 328 (12); 312 (18); 285 (15); 270 (15); 242 (12); 158 (12); 43 (6).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3426 (m, br); 3205 (m); 3061 (m); 3037 (m); 2970 (s); 2928 (m); 1633 (ss); 1579 (ss); 1536 (w); 1467 (w); 1458 (w); 1385 (w); 1366 (w); 1310 (w); 1300 (w); 1162 (m); 851 (w); 790 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 244 nm (4,236).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$ : 472,3050; gef.  $472,3038 \pm 2$  ppm.

**Elementaranalyse:** ber. f.  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$ : C: 66,07 %; H: 8,53 %; N: 11,85 %; gef. C: 66,07 %; H: 8,71 %; N: 11,91 %.

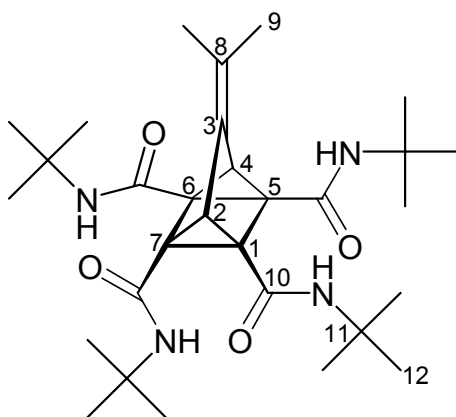
#### 3.4.4.5. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-*tert*-butylamid (27c)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (28,60 mmol) *tert*-Butylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus *tert*-Butylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert

und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit 50 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Der farblose Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 420 mg (0,79 mmol, 49%).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 210 /C



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 10,63; 9,29 (2 s, br, je 2 H, N-H); 2,92 (s, 2H, 2,4-H); 1,87 (s, 6H, 9-H); 1,36 (s, br, 36 H, 12-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 169,91; 167,73 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-10); 130,74; 128,47 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-3,8); 51,28 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-1,5,6,7,11); 44,42 (CH, C-2,4); 28,44 ( $\text{CH}_3$ , C-12); 22,18 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 528 ( $[\text{M}^+]$ , 80); 513 (20); 455 (100); 399 (25); 382 (20); 326 (40); 299 (18); 270 (80); 243 (20); 200 (10); 57 (7).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3500 - 3400 (br); 3253 (m); 3018 (s); 2932 (m); 2915 (m); 1639 (ss); 1588 (ss); 1536 (m); 1500 (m); 1455 (s); 1393 (s); 1364 (s); 1227 (s); 995 (w); 759 (w); 745 (w); 734 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 246 nm (4,161).

**HR-MS:** ber. f.  $C_{30}H_{48}N_4O_4$ : 528,3676; gef.  $528,3662 \pm 2$  ppm.

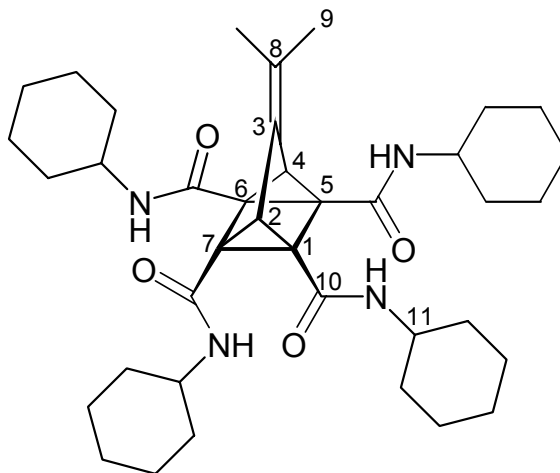
**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{30}H_{48}N_4O_4$ : C: 68,15 %; H: 9,15 %; N: 10,60 %; gef. C: 68,11 %; H: 9,31 %; N: 10,57 %.

#### 3.4.4.6. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-cyclohexylamid (27d)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,7 mL (32,26 mmol) Cyclohexylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 15 min gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Cyclohexylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abgetrennt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende gelbliche Feststoff wird mit 150 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Der farblose Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 550 mg (0,87 mmol, 53 %).

**Schmelzpunkt:** 240 /C (schmilzt unter Zersetzung).



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 10,88; 9,54 (2 s, br, je 2 H, N-H); 3,82 - 3,60 (m, 4 H, 10-H); 2,95 (s, 2 H, 2,4-H); 1,89 (s, 6 H, 9-H); 1,85 - 1,55 (m, 16 H, Cyclohexyl-H); 1,40 - 1,15 (m, 24 H, Cyclohexyl-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 169,50; 167,46 ( $\text{C}_q$ , C=O); 130,61 ( $\text{C}_q$ , C-8); 129,90 ( $\text{C}_q$ , C-3); 48,03; 45,93 ( $\text{C}_q$ , C-1, C-5, C-6, C-7); 45,12 (CH, C-2, C-4); 32,42; 25,50; 24,71 ( $\text{CH}_2$ , Cyclohexyl-C); 22,24 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 632 ( $[\text{M}^+]$ , 40); 533 (100); 507 (12); 434 (34); 408 (17); 381 (10); 352 (20); 325 (12); 282 (10); 271 (27); 254 (10); 228 (12); 200 (10); 176 (15); 158 (18); 98 (17); 83 (36); 55 (35).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3500 (br); 3311 (br); 3121 (m); 2972 (s); 2877 (m); 1682 (s); 1613 (ss).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 234 nm (sh, 3,391); 244 (4,252).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4$ : 632,4302; gef. 632,4289  $\pm$  3 ppm.

**Elementaranalyse:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4$ : C: 72,12 %; H: 8,92 %; N: 8,85 %; gef. C: 72,51 %; H: 9,21 %; N: 8,83 %.

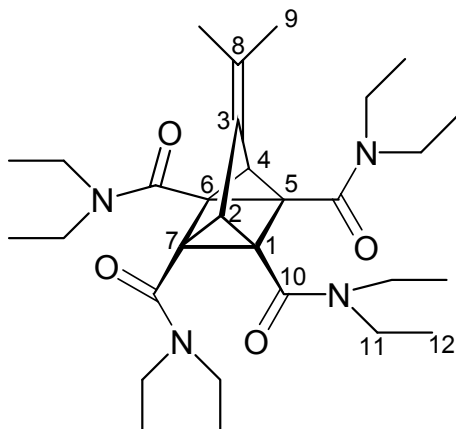
### 3.4.5. Tertiäre Quadricyclanamide

#### 3.4.5.1. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-diethylamid (27e)

Der Ansatz zur Herstellung des Säurechlorides wird vergrößert; es werden 750 mg (2,44 mmol) der Tetracarbonsäure, 3,00 g (21,73 mmol) Kaliumcarbonat und 0,90 mL (10,40 mmol) Oxalylchlorid verwendet. Zu der Lösung des Säurechlorides werden 5,0 mL (48,33 mmol) Diethylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Diethylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan/Essigester 1/1 mit 5 % Methanol;  $R_f = 0,12$ ) gereinigt. Da das daraus erhaltene Produkt ca. 15 % des entsprechenden Norbornadiens enthält, erfolgt nochmalige Reinigung durch Kristallisation aus Pentan. Dabei bilden sich große farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 322 mg (0,61 mmol, 25 %)

**Schmelzpunkt:** 131 /C.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 3,49 - 3,28 (m, 16 H, 11-H); 2,98 (s, 2 H, 2,4-H); 1,98 (s, 6 H, 9-H); 1,12 (t, 24 H, 12-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 165,24 ( $\text{C}_q$ , C-10); 132,04; 127,71 ( $\text{C}_q$ , C-3,8); 43,74 ( $\text{C}_q$ , C-1,5,6,7); 41,89; 39,17 ( $\text{CH}_2$ , C-11); 38,07 (CH, C-2,4); 22,28 ( $\text{CH}_3$ , C-9); 13,61; 12,71 ( $\text{CH}_3$ , C-12).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 528 ( $[\text{M}^+]$ , 10); 457 (38); 384 (22); 357 (100); 311 (21); 284 (14); 232 (52); 161 (33); 100 (25); 72 (33).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2976 (m); 2936 (m); 1618 (ss); 1471 (s); 1455 (s); 1434 (s); 1380 (s); 1364 (m); 1301 (m); 1279 (s); 1217 (m); 1153 (m); 1085 (m); 1077 (m); 1066 (m); 844 (m); 817 (m); 785 (w); 563 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 242 nm (3,947).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$ : 528,36755, gef. 528,36720  $\pm$  3 ppm.

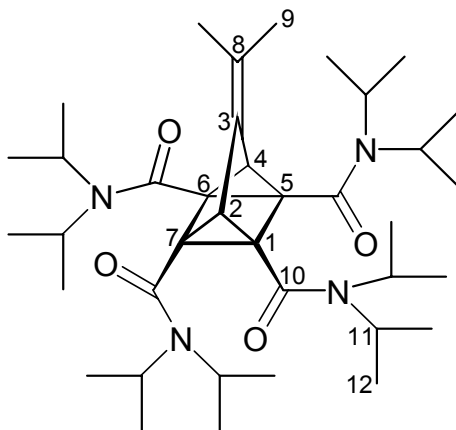
**Elementaranalyse:** ber. f.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$ : C: 68,15 %; H: 9,15 %; N: 10,60 %; gef. C: 68,28 %; H: 9,34 %; N: 10,62 %.

### 3.4.5.2. 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure-tetrakis-di-*iso*-propylamid (27f)

0,15 g (0,23 mmol) 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetrakis-di-*iso*-propylamid werden in fünf Portionen aufgeteilt und jeweils in 2 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Jede Lösung wird in ein NMR-Röhrchen gefüllt und mit einer 150 W-Quecksilberhochdrucklampe unter Verwendung eines Duran-Filters und Eiskühlung drei Stunden belichtet. Die Abtrennung des nicht umgesetzten Edukts erfolgt mit Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 3/1,  $R_f = 0,27$ ). Man erhält einen farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 125 mg (0,20 mmol, 83 %)

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 200 °C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 4,40 - 3,80 (br, 4 H, 11-H); 3,38 (sept., <sup>3</sup> $J$  = 6,8 Hz, 4 H, 11-H); 2,66 (s, 2 H, 2,4-H); 1,97 (s, 6 H, 9-H); 1,39 (d, <sup>3</sup> $J$  = 6,8 Hz, 12 H, 12-H); 1,36 (d, <sup>3</sup> $J$  = 6,8 Hz, 12 H, 12-H); 1,31 - 1,25 (m, 12 H, 12-H); 1,11 (d, <sup>3</sup> $J$  = 6,3 Hz, 12 H, 12-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 164,30 (C<sub>q</sub>, C=O); 133,16 (C<sub>q</sub>, C-3); 126,71 (C<sub>q</sub>, C-8); 49,60 (C<sub>q</sub>, C-1,5,6,7); 47,54; 46,06 (CH, C-11); 38,04 (CH, C-2,4); 22,60 (CH<sub>3</sub>, C-9); 21,57; 20,71; 20,61; 20,47 (CH<sub>3</sub>, C-12).



**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 640 ( $[M^+]$ , 35); 597 (20); 541 (19); 512 (37); 496 (46); 413 (48); 355 (32); 313 (23); 270 (22); 260 (35); 218 (21); 158 (52); 100 (100); 86 (43).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2965 (s); 2933 (m); 1643 (ss); 1438 (s); 1371 (m); 1325 (s); 1296 (m); 1215 (m); 1136 (w); 1038 (m); 962 (w); 618 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 207 nm (4,591).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$ : 640,49274, gef. 640,49254  $\pm$  3 ppm.

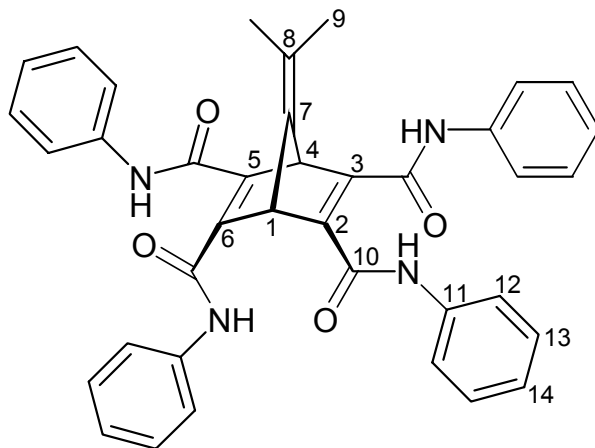
### 3.4.6. Sekundäre Norbornadienamide

#### 3.4.6.1. 7-Isoopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-phenylamid (22)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (32,26 mmol) Anilin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 15 min gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Anilinhydrochlorid und den anorganischen Salzen abgetrennt und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende gelbliche Feststoff wird mit 150 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Der zitronengelbe Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 180 mg (0,30 mmol, 18 %).

**Schmelzpunkt:** 305  $^{\circ}\text{C}$  (schmilzt unter Zersetzung).



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 11,89; 10,86 (2 s, br, je 2 H, N-H); 7,85 (d,  $^3J$  = 7,7 Hz, 4 H, 12-H); 7,76 (d,  $^3J$  = 7,8 Hz, 4 H, 12-H); 7,40 (dd . t,  $^3J$  = 7,8 Hz, 4 H, 13-H); 7,37 (dd . t,  $^3J$  = 7,8 Hz, 4 H, 13-H); 7,21 - 7,10 (m, 4 H, 14-H); 5,08 (s, 2 H, 1,4-H); 1,61 (s, 6 H, 9-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 163,43; 162,16 ( $\text{C}_q$ , C=O); 155,37 ( $\text{C}_q$ , C-7); 152,36; 152,33 ( $\text{C}_q$ , C-2, 3, 5, 6); 137,88; 137,81 ( $\text{C}_q$ , C-11); 129,05; 129,02 (CH, C-13); 125,13; 124,85 (CH, C-14); 120,36; 120,26 (CH, C-12); 108,64 ( $\text{C}_q$ , C-8); 58,22 (CH, C-1, 4); 19,04 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 608 ( $[\text{M}^+]$ , 100); 516 (10); 423 (22); 395 (10); 330 (18); 304 ( $\text{M}^{2+}$ , 8); 302 (9); 252 (35); 93 (34).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3345 (br); 3251 (m); 3158 (m); 3060 (s); 2999 (s); 2945 (m); 1711 (s); 1642 (ss); 1574 (ss); 1510 (ss); 1460 (s); 1394 (s); 1364 (s); 1281 (s); 1219 (s); 1159 (m); 775 (s); 705 (m).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 242 nm (4,649); 296 nm (4,256); 338 nm (4,278).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$ : 608,2423; gef. 608,2415  $\pm$  2 ppm.

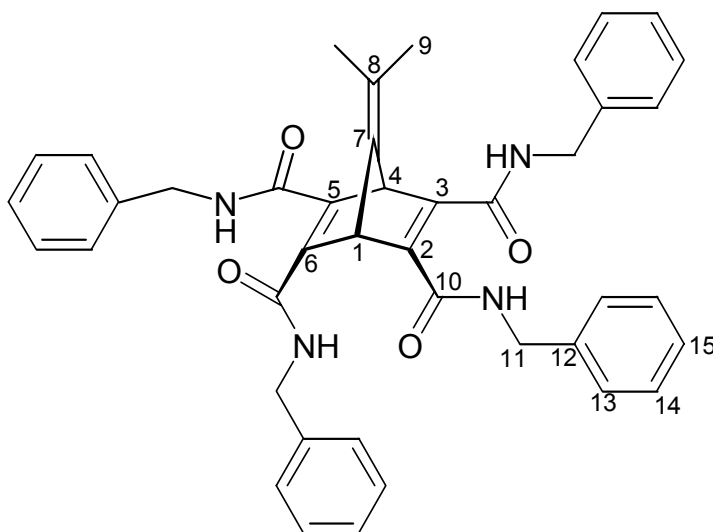
**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{38}H_{32}N_4O_4$ : C: 74,98 %; H: 5,30 %; N: 9,20 %; gef. C: 74,96 %; H: 5,23 %; N: 9,13 %.

### 3.4.6.2. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrais-benzylamid (28a)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (28,54 mmol) Benzylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Benzylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit 50 mL Methanol extrahiert und heiß filtriert. Der farblose Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 350 mg (0,53 mmol, 32 %).

**Schmelzpunkt:** 182 /C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 10,21; 9,31 (2 s, br, je 2 H, N-H); 7,36 - 7,25 (m, 20 H, 13,14,15-H); 4,79 (s, 2 H, 1,4-H); 4,51 - 4,49 (m, 8 H, 11-H); 1,53 (s, 6 H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 175,87; 174,78 (C<sub>q</sub>, C-10); 153,48 (C<sub>q</sub>, C-7); 138,50 (C<sub>q</sub>, C-12); 129,13 (C<sub>q</sub>, C-2,3,5,6); 128,87 (CH, C-14); 128,06 (CH, C-13); 127,61 (CH, C-15); 107,71 (C<sub>q</sub>, C-8); 58,11 (CH, C-1,4); 44,12 (CH<sub>2</sub>, C-11); 19,23 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 664 (32); 559 (10); 557 (9); 452 (16); 424 (15); 361 (12); 318 (16); 228 (8); 106 (18); 91 (100).

**IR (KBr):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3450 (br); 3270 (s); 3065 (m); 3031 (m); 2985 (m); 2933 (m); 2914 (m); 1639 (ss); 1604 (ss); 1561 (ss); 1495 (m); 1455 (m); 1431 (w); 1421 (w); 1327 (m); 1284 (m); 1083 (w); 1023 (w); 728 (s); 702 (s); 668 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (4,189); 266 nm (sh, 4,077); 308 nm (3,563).

**HR-MS:** ber. f. C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 664,30496; gef. 664,30370  $\pm$  2 ppm.

**Elementaranalyse:** ber. f. C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C: 75,88 %; H: 6,06 %; N: 8,43 %; gef. C: 75,88 %; H: 6,12 %; N: 8,38 %.

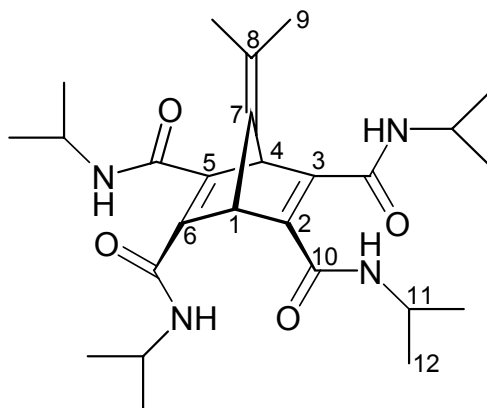
#### 3.4.6.3. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretettrakis-*iso*-propylamid (28b)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (35,29 mmol) Isopropylamin mit einer Spritze zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 Stunden gerührt. Der gebildete Niederschlag aus Isopropylaminhydrochlorid und anorganischen Salzen wird abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockne-

ne eingedampft. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 150 mg (0,32 mmol, 20 %) farblose Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 236 °C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 9,77; 8,82 (2 s, br, je 2 H, N-H); 4,69 (s, 2 H, 1,4-H); 4,04 (dq, 4 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz, 11-H), 1,53 (s, 6 H, 9-H); 1,23 (d, 24 H, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz, 12-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 164,42; 163,08 (C<sub>q</sub>, C-10); 153,52 (C<sub>q</sub>, C-7); 151,00 (C<sub>q</sub>, C-2,3,5,6); 106,56 (C<sub>q</sub>, C-8); 57,79 (CH, C-1,4); 42,06 (CH, C-11); 22,48 (CH<sub>3</sub>, C-12); 18,86 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 472 ([M<sup>+</sup>], 95); 457 (78); 413 (80); 398 (12); 372 (40); 354 (100); 329 (34); 313 (28); 285 (12); 270 (50); 254 (16); 243 (16); 218 (26); 200 (15); 176 (20); 158 (55); 130 (12); 43 (22).

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3443 (m, br); 3241 (s); 3061 (s); 3032 (m); 2972 (s); 2934 (m); 2875 (w); 1635 (ss); 1600 (ss); 1565 (ss); 1466 (m); 1458 (m); 1387 (w); 1366 (m); 1287 (m); 1171 (m); 758 (m); 733 (m); 690 (m).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \varepsilon$ ) = 244 nm (4,063); 264 nm (sh, 3,963); 322 nm (sh, 3,027).

**HR-MS:** ber. f.  $C_{26}H_{40}N_4O_4$ : 472,3050; gef. 472,3038  $\pm$  2 ppm.

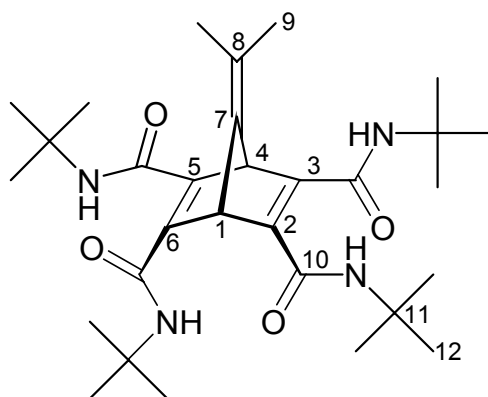
**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{26}H_{40}N_4O_4$ : C: 66,07 %; H: 8,53 %; N: 11,85 %; gef. C: 65,68 %; H: 8,86 %; N: 11,48 %.

#### 3.4.6.4. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretettrakis-*tert*-butylamid (28c)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,0 mL (28,60 mmol) *tert*-Butylamin mit einer Spritze zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 Stunden gerührt. Der gebildete Niederschlag aus Hydrochlorid und anorganischen Salzen wird abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 110 mg (0,21 mmol, 13 %) farblose Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 278  $^{\circ}$ C (schmilzt unter Zersetzung).



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 9,71; 8,71 (2 s, br, je 2 H, N-H); 4,61 (s, 2 H, 1,4-H); 1,50 (s, 6 H, 9-H); 1,41 (s, br, 36 H, 12-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 165,39; 163,59 (C<sub>q</sub>, C=O); 153,68 (C<sub>q</sub>, C-7); 152,43 (C<sub>q</sub>, C-2,3,5,6); 105,89 (C<sub>q</sub>, C-8); 57,75 (CH, C-1,4); 51,85 (C<sub>q</sub>, C-11); 28,48 (CH<sub>3</sub>, C-12); 18,88 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 528 ([M<sup>+</sup>], 75); 513 (100); 455 (53); 400 (60); 344 (15); 326 (28); 299 (15); 270 (47); 254 (14); 226 (12); 200 (10); 176 (35); 158 (30); 57 (45).

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3500 - 3400 (br); 3253 (m); 3069 (m); 2967 (m); 2930 (w); 1643 (ss); 1630 (ss); 1600 (ss); 1568 (s); 1455 (m); 1393 (m); 1364 (m); 1339 (m), 1304 (s); 1245 (m); 1226 (s); 747 (w); 722 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 nm (4,092); 264 nm (sh, 3,996); 328 nm (sh, 2,829).

**HR-MS:** ber. f. C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 528,3676; gef. 528,3662  $\pm$  2 ppm.

**Elementaranalyse:** ber. f. C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C: 68,15 %; H: 9,15 %; N: 10,60 %; gef. C: 68,18 %; H: 9,26 %; N: 10,40 %.

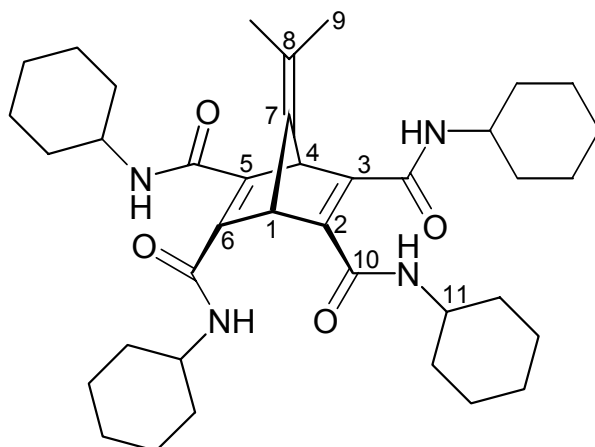
#### 3.4.6.5. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-cyclohexylamid (28d)

Zu der Lösung des Säurechlorides werden 3,7 mL (32,40 mmol) Cyclohexylamin mit einer Spritze zugegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 15 min gerührt. Der gebildete Niederschlag aus Cyclohexylaminhydrochlorid und anorganischen Salzen wird abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trock-

ne eingedampft. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 180 mg (0,29 mmol, 18 %) farblose Kristalle.

**Schmelzpunkt:** Zersetzung oberhalb 275 /C.



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 9,80; 8,76 (s, br, je 2 H, N-H); 4,67 (s, 2 H, 1,4-H); 3,75 - 3,74 (m, 4 H, 10-H); 2,02 - 1,60 (m, 20 H, Cyclohexyl-H); 1,52 (s, 6 H, 9-H); 1,39 - 1,26 (m, 20 H, Cyclohexyl-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):**  $\delta$  = 164,32; 162,86 (C<sub>q</sub>, C=O); 153,77 (C<sub>q</sub>, C-7); 153,55; 151,40 (C<sub>q</sub>, C-2,3,5,6); 57,87 (CH, C-1,4); 48,98; 48,46 (CH, C-10); 32,66; 32,12; 30,91; 25,47; 24,79; 24,66 (CH<sub>2</sub>, Cyclohexyl-C); 18,86 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 632 ([M<sup>+</sup>], 88); 533, (100); 506 (10); 434 (30); 408 (20); 352 (10); 310 (12); 271 (15); 254 (12); 228 (12); 176 (18); 158 (19); 98 (16); 83 (26); 55 (24).

**IR (KBr):**  $\nu$  = 3246 (m, br); 3058 (m, br); 2932 (ss); 2854 (s); 1636 (ss); 1625 (ss); 1599 (ss); 1564 (ss); 1449 (m); 1348 (m); 736 (m).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 nm (4,144); 264 nm (sh, 4,061); 326 nm (sh, 3,088).



**HR-MS:** ber. f.  $C_{38}H_{56}N_4O_4$ : 632,4302; gef.  $632,4289 \pm 2$  ppm.

**Elementaranalyse:** ber. f.  $C_{38}H_{56}N_4O_4$ : C: 72,12 %; H: 8,92 %; N: 8,85 %; gef. C: 72,12 %; H: 9,05 %; N: 8,87 %.

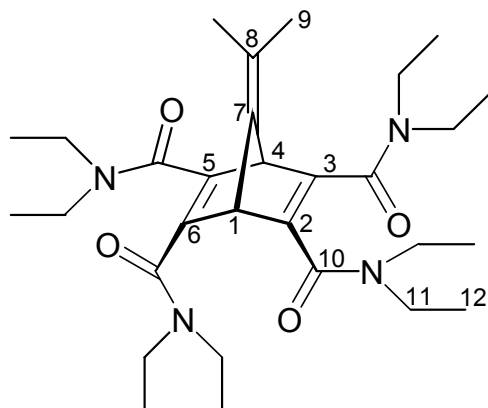
### 3.4.7. Tertiäre Norbornadienamide

#### 3.4.7.1. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretettrakis-diethylamid (28e)

Der Ansatz zur Herstellung des Säurechlorides wird vergrößert; es werden 750 mg (2,435 mmol) der Tetracarbonsäure **24**, 3,00 g (21,73 mmol) Kaliumcarbonat und 0,90 mL (10,40 mmol) Oxalylchlorid verwendet. Zu der Lösung des Säurechlorides werden 5,0 mL (48,42 mmol) Diethylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Diethylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Essigester 1/1 mit 5 % Methanol) gereinigt. Das erhaltene leicht gelbliche Rohprodukt wird danach aus Pentan kristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 150 mg (0,28 mmol, 12 %).

**Schmelzpunkt:** 98 /C.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 4,39 (s, 2 H, 1,4-H); 3,46 - 3,18 (m, 16 H, 11-H); 1,57 (s, 6 H, 9-H); 1,12 (t,  $^3J$  = 7,1 Hz, 12 H, 12-H); 1,07 (t,  $^3J$  = 7,1 Hz, 12 H, 12-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 166,80 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-10); 160,64 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-7); 143,52 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-2,3,5,6); 99,89 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-8); 57,50 (CH, C-1,4); 42,81; 38,74 ( $\text{CH}_2$ , C-11); 18,34 ( $\text{CH}_3$ , C-9); 14,29; 12,95 ( $\text{CH}_3$ , C-12).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 528 ( $[\text{M}^+]$ , 61); 455 (30); 428 (72); 384 (32); 357 (100); 311 (24); 284 (18); 256 (11); 232 (22); 161 (17); 100 (22); 72 (23).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2972 (m); 2932 (m); 1637 (ss); 1628 (ss); 1474 (s); 1461 (s); 1431 (s); 1380 (m); 1316 (m); 1284 (m); 1274 (m); 1125 (m); 1101 (m); 1082 (m); 1069 (m); 865 (w); 765 (w); 749 (w); 647 (w); 421 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 244 nm (4,080); 280 nm (sh, 3,340).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$ : 528,36756; gef. 528,36588  $\pm$  2 ppm.

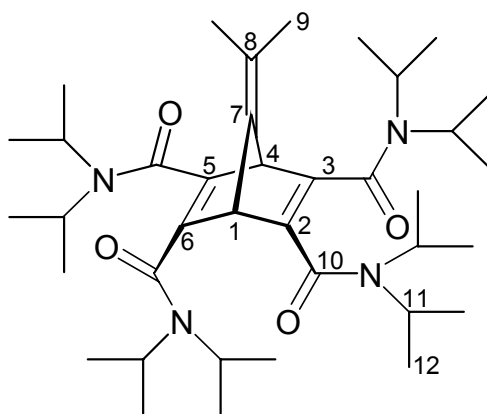
**Elementaranalyse:** ber. f.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$ : C: 68,15 %; H: 9,15 %; N: 10,60 %; gef. C: 68,27 %; H: 9,35 %; N: 10,59 %.

### 3.4.7.2. 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretettrakis-di-isopropylamid (28f)

Der Ansatz zur Herstellung des Säurechlorides wird vergrößert; es werden 750 mg (2,435 mmol) der Tetracarbonsäure, 3,00 g (21,73 mmol) Kaliumcarbonat und 0,90 mL (10,40 mmol) Oxalylchlorid verwendet. Zu der Lösung des Säurechlorides werden 5,0 mL (48,42 mmol) Diisopropylamin mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildet sich zusätzlich zu dem in der Mischung bereits vorhandenen Feststoff ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wird noch 2 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird der Niederschlag aus Diisopropylaminhydrochlorid und den anorganischen Salzen abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird mit Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 1/1,  $R_f = 0,60$ ) gereinigt. Durch Trocknen im Hochvakuum erhält man farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 380 mg (0,59 mmol, 24 %).

**Schmelzpunkt:** 212 °C.



**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta$  = 4,15 (s, 2 H, 1,4-H); 3,89 (sept,  $^3J = 6,6$  Hz, 4 H, 11-H); 3,40 (sept,  $^3J = 6,8$  Hz, 4 H, 11-H); 1,55 (s, 6 H, 9-H); 1,44 (d,  $^3J = 6,8$  Hz, 12 H, 12-

H); 1,40 (d,  $^3J = 6,8$  Hz, 12 H, 12-H); 1,15 (d,  $^3J = 6,9$  Hz, 12 H, 12-H); 1,13 (d,  $^3J = 6,9$  Hz, 12 H, 12-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):**  $\delta = 166,50$  ( $\text{C}_q$ , C-10); 162,14 ( $\text{C}_q$ , C-7); 144,01 ( $\text{C}_q$ , C-2,3,5,6); 98,31 ( $\text{C}_q$ , C-8); 56,30 (CH, C-1,4); 50,50; 45,48 (CH, C-11); 21,30; 21,02; 20,66; 20,26 ( $\text{CH}_3$ , C-12); 18,37 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 640 ( $[\text{M}^+]$ , 25); 541 (50); 498 (15); 442 (28); 413 (52); 355 (20); 313 (19); 260 (55); 218 (25); 176 (20); 158 (42); 100 (75); 86 (28); 58 (12); 43 (100).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2961 (s); 2932 (m); 1628 (ss); 1440 (s); 1371 (m); 1344 (s); 1329 (s); 1208 (m); 1156 (w); 1136 (w); 1037 (m); 815 (w); 781 (w); 610 (w); 570 (w).

**UV/Vis (Chloroform):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 205 nm (4,756).

**HR-MS:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$ : 640,4927; gef. 640,4913  $\pm$  3 ppm.

**Elementaranalyse:** ber. f.  $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$ : C: 71,21 %; H: 10,06 %; N: 8,74 %; gef. C: 71,31 %; H: 10,20 %; N: 8,76 %.

### 3.4.8. NMR-Belichtungsexperimente mit den Norbornadien- und Quadricyclanamiden

#### 3.4.8.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung

In einem NMR-Röhrchen wird das jeweilige Edukt in 1 mL Lösungsmittel gelöst. Die Belichtung erfolgt von außen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe des Typs Philips HPK 125 (125 W) oder Heraeus TQ 150 (150 W). Dabei können wahlweise

Duran- oder Quarz-Einsätze als Filter verwendet werden. Zur Reaktionskontrolle werden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (200 MHz) aufgenommen. Die Berechnung des Umsatzes erfolgt mit Hilfe der NMR-Integration.

**Belichtung von 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-*tert*-butylamid (28c)**

Es werden 20 mg (0,038 mmol) belichtet. Bei Verwendung eines Quarzfilters kann nach 30 min die quantitative Umwandlung in das Quadricyclanderivat detektiert werden.

**Belichtung von 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-cyclohexylamid (28d)**

Es werden 30 mg (0,047 mmol) belichtet. Sowohl mit einem Quarz- als auch mit einem Duran-Filter kann nach 45 min die quantitative Umwandlung in das Quadricyclanderivat detektiert werden.

**Belichtung von 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-di-*iso*-propylamid (28f)**

Es werden 20 mg (0,031 mmol) belichtet. Nach 30 min kann zwar die vollständige Umwandlung des Norbornadiens in das Quadricyclan detektiert werden; darüberhinaus findet jedoch eine Folgereaktion statt, die durch Abspaltung von Propen zum 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-*iso*-propylamid führt.

**Belichtung von 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakisphenylamid (22)**

Es werden 30 mg (0,049 mmol) belichtet. Die Umsetzung zum Quadricyclanderivat verläuft sehr viel langsamer als bei den aliphatischen Amiden. Nach 18 Stunden kann bei Verwendung eines Quarzfilters ein Umsatz von ca. 15 % beobachtet werden, der sich auch nach 25,5 Stunden nicht mehr erhöht.

**Belichtung von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-cyclohexylamid (27d)**

Es werden 20 mg (0,031 mmol) belichtet. Auch nach 10 Stunden kann bei Verwendung eines Quarzfilters keine Umsetzung beobachtet werden. Stattdessen färbt sich die Reaktionslösung langsam leicht bräunlich.

**Belichtung von 3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-*iso*-propylamid (27f)**

Es werden 20 mg (0,042 mmol) belichtet. Auch nach 10 Stunden kann bei Verwendung eines Quarzfilters keine Umsetzung beobachtet werden. Stattdessen färbt sich die Reaktionslösung langsam leicht bräunlich.

### 3.5. Durchführung von Extraktionsexperimenten

#### 3.5.1. Vorbereitung der Proben

Die Extraktionsversuche werden grundsätzlich mit Lösungen der Konzentration  $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  durchgeführt. Die zur Extraktion benötigten Pikratlösungen werden durch Auflösen von trockener Pikrinsäure in 0,01 M Alkalimetallhydroxid-Lösung hergestellt<sup>[74]</sup>. Der pH-Wert der Lösungen wird nach der vollständigen Auflösung der Pikrinsäure durch weitere Zugabe von Hydroxid-Lösung auf  $\text{pH } 9,0 \pm 0,1$  eingestellt, um zu gewährleisten, daß keine freie Pikrinsäure in der Extraktionslösung enthalten ist. Zur Durchführung von Blindversuchen wurde deionisiertes Wasser verwendet, das ebenfalls mit Alkalimetallhydroxid-Lösung auf  $\text{pH } 9,0 \pm 0,1$  eingestellt wurde. Die Ligand-Lösungen werden durch Auflösen von 0,25 mmol des jeweiligen Liganden in Chloroform in einem 25 mL-Meßkolben hergestellt.

#### 3.5.2. Durchführung der Extraktion

Zur Ausführung der Extraktion werden jeweils 4 mL der Ligandlösung und der Pikratlösung in einem 10 mL-Schraubdeckelgläschen zusammengegeben, der Deckel fest verschlossen und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur an einer Hub-schüttelapparatur geschüttelt. Für die Bestimmung einer Assoziationskonstante werden immer vier jeweils identische Proben angesetzt und bei der Auswertung der Mittelwert gebildet. Nach der Trennung der Phasen wird die schwerere organische Phase mit einer Pipette aus dem Gläschen abgesaugt und durch einen Glaswollefilter filtriert.

### 3.5.3. Auswertung der Versuche

Das Filtrat wird UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Dicke der eingesetzten Quarzküvetten beträgt 1 cm. Als Blindprobe für die UV/Vis-Spektroskopie wird eine identische Probe vorbereitet, die anstatt der Pikratlösung das auf pH 9,0 eingestellte deionisierte Wasser enthielt. Die Extraktion und Aufarbeitung der Blindprobe erfolgt analog zu den Pikratproben. Die Konzentration des Pikrates in der organischen Phase wird dann mit dem LAMBERT-BEER-Gesetz berechnet.

## 3.6. Durchführung von Transportexperimenten

### 3.6.1. Apparativer Aufbau

Die Transportexperimente in der "supported liquid membrane"-Anordnung werden in einer Apparatur nach Reinhoudt<sup>[75]</sup> durchgeführt. Die Apparatur besteht aus zwei plangeschliffenen Halbzellen aus Quarzglas, zwischen die die Membran eingespannt wird. Die Austauschfläche beträgt  $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ , das Volumen der Halbzellen beträgt 23 mL (Volumen der Akzeptorphase bei konduktometrischen Messungen: 23 mL). In beiden Halbzellen befindet sich ein 12 mm langer Magnetrührkern mit einem Durchmesser von 4,5 mm, der von der Seite mit einem Magnetrührer angetrieben wird (Drehzahl: 400-500 U min<sup>-1</sup>).

### 3.6.2. Vorbereitung der Membran und der Apparatur

Die Membran besteht aus einer  $92,5 \pm 17,5 \text{ }\mu\text{m}$  dicken porösen Polypropylenfolie (Accurel<sup>®</sup> PP, Firma Akzo Nobel), auf die eine Lösung von 15 mg des jeweiligen Carriers in 285 mg *o*-Nitrophenyloctylether gleichmäßig aufgetragen wird. Zur besseren Verteilung der Flüssigmembran auf dem Support und zur Entfernung von Luft-



blasen aus den Poren wird die Membran vor Gebrauch für 5 Stunden in einem Exsikkator unter Hochvakuum gesetzt. Danach werden vor dem Einspannen zwischen die Quarzhalbzellen evtl. anhaftende Reste an überschüssiger Carrierlösung mit Reinstwasser (Seralpur<sup>®</sup> bzw. HPLC-Qualität der Firma Fluka) abgespült. Als wäßrige Donorphase wird eine 0,15 M Lösung eines Alkalimetallnitrates eingefüllt, als wäßrige Akzeptorphase dient ebenfalls Reinstwasser.

### 3.6.3. Durchführung der Messung

Die Detektion des Transports erfolgt konduktometrisch durch regelmäßige Aufzeichnung der Leitfähigkeit in der Akzeptorphase mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät LF-340A der Firma WTW mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle für Reinstwasser LR-325/01 (Zellkonstante  $K = 0,10 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Meßwerte werden in Intervallen von 15 Minuten aufgezeichnet. Die Messungen werden in einem klimatisierten Labor bei Temperaturen von ungefähr  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, sind jedoch nicht thermostatisiert. Daher wird die gemessene Leitfähigkeit durch eine geräteinterne nichtlineare Temperaturkompensation auf die Referenztemperatur von  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  umgerechnet. Die Laufzeit der Experimente beträgt mindestens 48 Stunden, in den meisten Fällen jedoch 72 Stunden.

### 3.6.4. Auswertung

Zur Datenanalyse können die Meßwerte direkt vom Leitfähigkeitsmeßgerät auf den Computer übertragen werden. Daraufhin können die Konzentrationen der beteiligten Ionen und die Ionenflüsse berechnet werden. Die Grundleitfähigkeit des als Akzeptorphase verwendeten Reinstwassers wird hierbei berücksichtigt. Die Äquivalentleitfähigkeiten können der Literatur<sup>[76]</sup> entnommen werden.

**Tabelle 17:** Äquivalentleitfähigkeiten der für die Transportexperimente verwendeten Ionen

Ion	$\Lambda_0$ [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
Li <sup>+</sup>	38,7
Na <sup>+</sup>	50,1
K <sup>+</sup>	73,5
Cs <sup>+</sup>	77,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,1

## 4. Anhang

### 4.1. Tabellen zu den Röntgenstrukturanalysemessungen

#### 4.1.1. Quadricyclananilid 25

**Table 1. Crystal data and structure refinement for qtan.**

Identification code	neu
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	608.68
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.5078(7) Å      ? = 70.4620(10)/. b = 13.3404(12) Å      ? = 80.964(2)/. c = 14.7656(12) Å      ? = 77.040(2)/.
Volume	1533.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.319 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.087 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Crystal size	0.27 x 0.13 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.47 to 24.71/.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	12211
Independent reflections	5201 [R(int) = 0.0784]
Completeness to theta = 24.71/	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5201 / 250 / 567
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0553, wR <sub>2</sub> = 0.1313
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1063, wR <sub>2</sub> = 0.1513
Largest diff. peak and hole	0.288 and -0.191 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for qtan.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.**

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C (33)	721 (3)	4172 (2)	2627 (2)	43 (1)
N (1)	1004 (3)	8678 (2)	1486 (2)	46 (1)
N (2)	5491 (3)	8411 (2)	2938 (2)	40 (1)
N (3)	6107 (3)	4757 (2)	3966 (2)	40 (1)
N (4)	1650 (3)	4969 (2)	2514 (2)	46 (1)
O (1A)	456 (4)	7111 (3)	1503 (2)	51 (1)
O (2A)	3482 (4)	9297 (2)	1997 (2)	42 (1)
O (3A)	7063 (3)	6278 (3)	3603 (2)	41 (1)
O (4A)	3931 (4)	4074 (2)	3173 (2)	47 (1)
C (1A)	3120 (5)	7134 (4)	1759 (3)	36 (1)
C (2A)	3979 (4)	6446 (3)	1139 (3)	40 (1)
C (3)	5675 (3)	6618 (2)	832 (2)	34 (1)
C (4A)	6055 (5)	6851 (3)	1659 (3)	38 (1)
C (5A)	4514 (7)	7456 (3)	2103 (4)	34 (1)
C (6A)	5221 (5)	6230 (4)	2587 (3)	32 (1)
C (7A)	3798 (7)	5915 (4)	2258 (4)	35 (1)
C (8)	6560 (4)	6592 (2)	10 (2)	45 (1)
C (9A)	5876 (5)	6370 (4)	-796 (3)	58 (1)
C (10A)	8204 (5)	6845 (4)	-252 (3)	63 (1)
C (11A)	1393 (5)	7664 (3)	1579 (2)	43 (1)
O (1B)	2758 (17)	9323 (10)	1746 (9)	47 (3)
O (2B)	6900 (14)	6932 (10)	3493 (8)	47 (3)
O (3B)	4717 (13)	4053 (8)	3499 (8)	41 (3)
O (4B)	665 (13)	6426 (11)	1654 (8)	47 (3)
C (1B)	3620 (20)	7471 (12)	1825 (13)	34 (3)
C (2B)	5010 (20)	5762 (13)	1639 (11)	60 (4)
C (4B)	5300 (20)	7408 (16)	1347 (12)	54 (4)
C (5B)	5080 (20)	7043 (16)	2384 (13)	35 (3)
C (6B)	4790 (20)	5863 (11)	2585 (10)	28 (3)
C (7B)	3350 (20)	6305 (19)	2006 (14)	35 (4)
C (9B)	7230 (30)	5538 (15)	-211 (18)	138 (9)
C (10B)	7490 (30)	7466 (16)	-575 (16)	106 (9)

---

C (11B)	2425 (16)	8496 (12)	1676 (11)	38 (3)
C (12)	-440 (3)	9429 (3)	1251 (2)	45 (1)
C (13)	-600 (4)	10429 (3)	1369 (2)	62 (1)
C (14)	-2005 (5)	11191 (3)	1109 (3)	81 (1)
C (15)	-3205 (5)	10963 (4)	750 (3)	86 (1)
C (16)	-3036 (4)	9972 (4)	642 (3)	77 (1)
C (17)	-1676 (4)	9187 (3)	885 (2)	61 (1)
C (18A)	4470 (4)	8460 (3)	2348 (3)	37 (1)
C (18B)	5819 (16)	7465 (10)	2979 (10)	34 (3)
C (19)	5809 (3)	9164 (2)	3333 (2)	35 (1)
C (20)	5013 (4)	10239 (2)	3091 (2)	44 (1)
C (21)	5432 (4)	10923 (2)	3498 (2)	51 (1)
C (22)	6577 (4)	10564 (3)	4136 (2)	55 (1)
C (23)	7358 (4)	9497 (2)	4388 (2)	53 (1)
C (24)	6959 (3)	8798 (2)	3985 (2)	43 (1)
C (25A)	6177 (4)	5745 (3)	3440 (2)	37 (1)
C (25B)	5205 (16)	4858 (10)	3394 (9)	35 (3)
C (26)	7040 (3)	4007 (2)	4700 (2)	33 (1)
C (27)	6830 (3)	2934 (2)	4989 (2)	38 (1)
C (28)	7764 (4)	2150 (2)	5662 (2)	44 (1)
C (29)	8902 (4)	2413 (2)	6066 (2)	45 (1)
C (30)	9078 (3)	3485 (2)	5802 (2)	45 (1)
C (31)	8155 (3)	4283 (2)	5124 (2)	39 (1)
C (32A)	3085 (5)	4914 (3)	2697 (2)	37 (1)
C (32B)	1845 (17)	5891 (10)	2086 (9)	42 (3)
C (34)	1176 (4)	3114 (3)	3170 (2)	58 (1)
C (35)	233 (5)	2357 (3)	3212 (2)	73 (1)
C (36)	-1113 (5)	2669 (3)	2729 (2)	70 (1)
C (37)	-1578 (4)	3728 (3)	2197 (2)	67 (1)
C (38)	-664 (4)	4482 (3)	2148 (2)	52 (1)

---

**Table 3.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [°] for **qtan**.

C (33) – C (34)	1.371 (4)	C (5A) – C (6A)	1.568 (6)
C (33) – C (38)	1.382 (4)	C (6A) – C (25A)	1.485 (5)
C (33) – N (4)	1.414 (3)	C (6A) – C (7A)	1.558 (6)
N (1) – C (11B)	1.236 (13)	C (7A) – C (32A)	1.495 (5)
N (1) – C (11A)	1.284 (4)	C (8) – C (10A)	1.474 (5)
N (1) – C (12)	1.409 (4)	C (8) – C (10B)	1.504 (14)
N (2) – C (18B)	1.213 (12)	C (8) – C (9B)	1.516 (14)
N (2) – C (18A)	1.302 (4)	C (8) – C (9A)	1.540 (4)
N (2) – C (19)	1.408 (3)	O (1B) – C (11B)	1.239 (16)
N (3) – C (25B)	1.184 (12)	O (2B) – C (18B)	1.221 (15)
N (3) – C (25A)	1.297 (4)	O (3B) – C (25B)	1.191 (14)
N (3) – C (26)	1.412 (3)	O (4B) – C (32B)	1.225 (15)
N (4) – C (32B)	1.216 (12)	C (1B) – C (11B)	1.482 (15)
N (4) – C (32A)	1.272 (4)	C (1B) – C (4B)	1.49 (2)
O (1A) – C (11A)	1.241 (5)	C (1B) – C (5B)	1.50 (2)
O (1A) – H (04A)	1.76 (5)	C (1B) – C (7B)	1.55 (2)
O (2A) – C (18A)	1.246 (5)	C (2B) – C (6B)	1.43 (2)
O (2A) – H (01A)	1.58 (5)	C (2B) – C (7B)	1.54 (3)
O (3A) – C (25A)	1.242 (4)	C (4B) – C (5B)	1.44 (3)
O (3A) – H (02A)	1.74 (5)	C (5B) – C (18B)	1.465 (14)
O (4A) – C (32A)	1.240 (4)	C (5B) – C (6B)	1.571 (19)
O (4A) – H (03A)	1.73 (5)	C (6B) – C (25B)	1.483 (15)
C (1A) – C (11A)	1.503 (5)	C (6B) – C (7B)	1.50 (2)
C (1A) – C (2A)	1.505 (6)	C (7B) – C (32B)	1.475 (15)
C (1A) – C (5A)	1.554 (6)	C (12) – C (13)	1.376 (4)
C (1A) – C (7A)	1.559 (6)	C (12) – C (17)	1.396 (4)
C (2A) – C (3)	1.487 (4)	C (13) – C (14)	1.395 (4)
C (2A) – C (7A)	1.563 (6)	C (14) – C (15)	1.355 (5)
C (3) – C (8)	1.331 (4)	C (15) – C (16)	1.357 (5)
C (3) – C (4B)	1.449 (16)	C (16) – C (17)	1.378 (5)
C (3) – C (4A)	1.453 (4)	C (19) – C (24)	1.375 (4)
C (3) – C (2B)	1.487 (15)	C (19) – C (20)	1.394 (4)
C (4A) – C (6A)	1.506 (6)	C (20) – C (21)	1.379 (4)
C (4A) – C (5A)	1.553 (6)	C (21) – C (22)	1.357 (4)
C (5A) – C (18A)	1.490 (5)	C (22) – C (23)	1.380 (4)

C (23) -C (24)	1.384 (4)	C (3) -C (2A) -C (1A)	111.2 (3)
C (26) -C (31)	1.388 (3)	C (3) -C (2A) -C (7A)	108.9 (3)
C (26) -C (27)	1.394 (3)	C (1A) -C (2A) -C (7A)	61.0 (3)
C (27) -C (28)	1.376 (4)	C (8) -C (3) -C (4B)	132.6 (6)
C (28) -C (29)	1.376 (4)	C (8) -C (3) -C (4A)	130.5 (3)
C (29) -C (30)	1.387 (4)	C (4B) -C (3) -C (4A)	36.6 (8)
C (30) -C (31)	1.383 (4)	C (8) -C (3) -C (2B)	132.0 (6)
C (34) -C (35)	1.405 (4)	C (4B) -C (3) -C (2B)	94.4 (8)
C (35) -C (36)	1.355 (5)	C (4A) -C (3) -C (2B)	79.2 (6)
C (36) -C (37)	1.369 (5)	C (8) -C (3) -C (2A)	128.8 (3)
C (37) -C (38)	1.381 (4)	C (4B) -C (3) -C (2A)	86.0 (6)
		C (4A) -C (3) -C (2A)	100.7 (3)
C (34) -C (33) -C (38)	119.9 (3)	C (2B) -C (3) -C (2A)	49.3 (7)
C (34) -C (33) -N (4)	122.2 (3)	C (3) -C (4A) -C (6A)	111.9 (3)
C (38) -C (33) -N (4)	117.9 (3)	C (3) -C (4A) -C (5A)	110.1 (3)
C (11B) -N (1) -C (11A)	79.7 (7)	C (6A) -C (4A) -C (5A)	61.7 (3)
C (11B) -N (1) -C (12)	148.5 (7)	C (18A) -C (5A) -C (4A)	123.6 (4)
C (11A) -N (1) -C (12)	131.8 (3)	C (18A) -C (5A) -C (1A)	127.6 (5)
C (18B) -N (2) -C (18A)	82.8 (6)	C (4A) -C (5A) -C (1A)	102.8 (3)
C (18B) -N (2) -C (19)	143.2 (6)	C (18A) -C (5A) -C (6A)	133.5 (5)
C (18A) -N (2) -C (19)	133.7 (3)	C (4A) -C (5A) -C (6A)	57.7 (3)
C (25B) -N (3) -C (25A)	81.0 (7)	C (1A) -C (5A) -C (6A)	90.0 (3)
C (25B) -N (3) -C (26)	144.9 (7)	C (25A) -C (6A) -C (4A)	117.3 (4)
C (25A) -N (3) -C (26)	132.7 (3)	C (25A) -C (6A) -C (7A)	133.7 (4)
C (32B) -N (4) -C (32A)	79.3 (7)	C (4A) -C (6A) -C (7A)	104.0 (3)
C (32B) -N (4) -C (33)	146.0 (7)	C (25A) -C (6A) -C (5A)	127.9 (4)
C (32A) -N (4) -C (33)	132.7 (3)	C (4A) -C (6A) -C (5A)	60.6 (3)
C (11A) -O (1A) -H (04A)	110.4 (14)	C (7A) -C (6A) -C (5A)	89.6 (3)
C (18A) -O (2A) -H (01A)	104.3 (16)	C (32A) -C (7A) -C (6A)	128.5 (5)
C (25A) -O (3A) -H (02A)	106.2 (14)	C (32A) -C (7A) -C (1A)	135.2 (5)
C (32A) -O (4A) -H (03A)	110.5 (12)	C (6A) -C (7A) -C (1A)	90.2 (3)
C (11A) -C (1A) -C (2A)	116.6 (3)	C (32A) -C (7A) -C (2A)	120.6 (4)
C (11A) -C (1A) -C (5A)	133.6 (5)	C (6A) -C (7A) -C (2A)	102.6 (3)
C (2A) -C (1A) -C (5A)	104.0 (3)	C (1A) -C (7A) -C (2A)	57.7 (3)
C (11A) -C (1A) -C (7A)	127.9 (5)	C (3) -C (8) -C (10A)	124.5 (3)
C (2A) -C (1A) -C (7A)	61.3 (3)	C (3) -C (8) -C (10B)	122.7 (10)
C (5A) -C (1A) -C (7A)	90.1 (3)	C (10A) -C (8) -C (10B)	36.7 (9)

C (3) -C (8) -C (9B)	121.6 (10)	C (32B) -C (7B) -C (1B)	130.7 (19)
C (10A) -C (8) -C (9B)	87.7 (10)	C (6B) -C (7B) -C (1B)	89.7 (11)
C (10B) -C (8) -C (9B)	111.8 (14)	C (2B) -C (7B) -C (1B)	101.9 (12)
C (3) -C (8) -C (9A)	121.6 (3)	N (1) -C (11B) -O (1B)	109.6 (13)
C (10A) -C (8) -C (9A)	113.7 (3)	N (1) -C (11B) -C (1B)	128.3 (13)
C (10B) -C (8) -C (9A)	100.8 (10)	O (1B) -C (11B) -C (1B)	122.1 (14)
C (9B) -C (8) -C (9A)	60.9 (10)	C (13) -C (12) -C (17)	120.1 (3)
O (1A) -C (11A) -N (1)	124.4 (4)	C (13) -C (12) -N (1)	118.5 (3)
O (1A) -C (11A) -C (1A)	118.7 (4)	C (17) -C (12) -N (1)	121.5 (3)
N (1) -C (11A) -C (1A)	116.9 (4)	C (12) -C (13) -C (14)	118.9 (3)
C (11B) -C (1B) -C (4B)	123.1 (14)	C (15) -C (14) -C (13)	121.3 (4)
C (11B) -C (1B) -C (5B)	131.4 (16)	C (14) -C (15) -C (16)	119.2 (4)
C (4B) -C (1B) -C (5B)	57.6 (13)	C (15) -C (16) -C (17)	122.0 (4)
C (11B) -C (1B) -C (7B)	129.6 (16)	C (16) -C (17) -C (12)	118.5 (4)
C (4B) -C (1B) -C (7B)	101.0 (13)	O (2A) -C (18A) -N (2)	122.6 (4)
C (5B) -C (1B) -C (7B)	91.0 (11)	O (2A) -C (18A) -C (5A)	120.3 (4)
C (6B) -C (2B) -C (3)	118.4 (11)	N (2) -C (18A) -C (5A)	117.1 (4)
C (6B) -C (2B) -C (7B)	60.5 (11)	N (2) -C (18B) -O (2B)	114.0 (11)
C (3) -C (2B) -C (7B)	106.7 (13)	N (2) -C (18B) -C (5B)	122.0 (13)
C (5B) -C (4B) -C (3)	119.2 (15)	O (2B) -C (18B) -C (5B)	123.8 (14)
C (5B) -C (4B) -C (1B)	61.6 (11)	C (24) -C (19) -C (20)	119.9 (2)
C (3) -C (4B) -C (1B)	111.9 (11)	C (24) -C (19) -N (2)	117.2 (2)
C (4B) -C (5B) -C (18B)	122.6 (15)	C (20) -C (19) -N (2)	122.9 (3)
C (4B) -C (5B) -C (1B)	60.8 (12)	C (21) -C (20) -C (19)	118.7 (3)
C (18B) -C (5B) -C (1B)	133.2 (17)	C (22) -C (21) -C (20)	121.3 (3)
C (4B) -C (5B) -C (6B)	101.1 (12)	C (21) -C (22) -C (23)	120.3 (3)
C (18B) -C (5B) -C (6B)	129.0 (16)	C (22) -C (23) -C (24)	119.3 (3)
C (1B) -C (5B) -C (6B)	89.0 (10)	C (19) -C (24) -C (23)	120.4 (3)
C (2B) -C (6B) -C (25B)	116.9 (13)	O (3A) -C (25A) -N (3)	122.3 (3)
C (2B) -C (6B) -C (7B)	63.6 (14)	O (3A) -C (25A) -C (6A)	119.3 (3)
C (25B) -C (6B) -C (7B)	132.1 (15)	N (3) -C (25A) -C (6A)	118.4 (3)
C (2B) -C (6B) -C (5B)	102.3 (12)		
C (25B) -C (6B) -C (5B)	131.2 (14)		
C (7B) -C (6B) -C (5B)	90.2 (12)		
C (32B) -C (7B) -C (6B)	131.0 (17)		
C (32B) -C (7B) -C (2B)	122.7 (18)		
C (6B) -C (7B) -C (2B)	55.9 (12)		



N (3) -C (25B) -O (3B)	113.5 (12)	N (4) -C (32B) -O (4B)	111.0 (12)
N (3) -C (25B) -C (6B)	123.9 (12)	N (4) -C (32B) -C (7B)	125.6 (13)
O (3B) -C (25B) -C (6B)	122.5 (12)	O (4B) -C (32B) -C (7B)	123.1 (14)
C (31) -C (26) -C (27)	119.4 (2)	C (33) -C (34) -C (35)	119.0 (3)
C (31) -C (26) -N (3)	123.4 (2)	C (36) -C (35) -C (34)	120.5 (3)
C (27) -C (26) -N (3)	117.2 (2)	C (35) -C (36) -C (37)	120.6 (3)
C (28) -C (27) -C (26)	120.3 (3)	C (36) -C (37) -C (38)	119.7 (3)
C (29) -C (28) -C (27)	120.6 (3)	C (37) -C (38) -C (33)	120.3 (3)
C (28) -C (29) -C (30)	119.2 (3)		
C (31) -C (30) -C (29)	120.9 (3)		
C (30) -C (31) -C (26)	119.5 (3)	Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:	
O (4A) -C (32A) -N (4)	123.9 (4)		
O (4A) -C (32A) -C (7A)	119.1 (4)		
N (4) -C (32A) -C (7A)	116.9 (4)		

**Table 4.** Hydrogen bonds for qtan [Å and /].

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N (4) -H (04B) ...O (3B)	0.88	2.15	2.999 (12)	161.6
N (3) -H (03B) ...O (2B)	0.88	2.09	2.956 (12)	167.1
N (2) -H (02B) ...O (1B)	0.88	2.07	2.928 (13)	164.5
N (1) -H (01B) ...O (4B)	0.88	2.13	3.006 (13)	171.2
N (4) -H (04A) ...O (1A)	1.04 (5)	1.76 (5)	2.783 (4)	167 (4)
N (3) -H (03A) ...O (4A)	1.10 (4)	1.73 (5)	2.788 (4)	161 (3)
N (2) -H (02A) ...O (3A)	1.04 (5)	1.74 (5)	2.773 (4)	176 (4)
N (1) -H (01A) ...O (2A)	1.15 (5)	1.58 (5)	2.718 (4)	172 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

### 4.1.2. Quadricyclan-*iso*-propylamid 27b

Table 1. Crystal data and structure refinement for quaipro.

Identification code	quaipro
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	472.62
Temperature	143(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	$a = 1333.54(18) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1219.87(16) \text{ pm}$ $\beta = 104.454(4)^\circ$ $c = 1698.1(2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	2.6749(6) nm <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	1.174 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.080 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1024
Crystal size	0.42 x 0.17 x 0.16 mm
$\theta$ range for data collection	1.58 to 26.38 <sup>°</sup>
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-21 \leq \ell \leq 21$
Reflections collected	35207
Independent reflections	5478 ( $R_{\text{int}} = 0.0370$ )
Completeness to $\theta = 26.38^\circ$	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5478 / 0 / 333
Goodness-of-fit on $F^2$	1.038
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0375$ , $wR2 = 0.0954$
R indices (all data)	$R1 = 0.0535$ , $wR2 = 0.1041$
Largest diff. peak and hole	245 and -190 e nm <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for quaipro.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	4015.6(7)	7104.8(9)	3373.7(6)	34.0(2)
O(2)	1191.4(7)	4799.2(8)	2582.5(6)	30.6(2)
O(3)	1175.6(7)	4327.7(8)	5290.7(5)	28.3(2)
O(4)	4034.5(8)	6540.6(9)	6055.7(6)	37.0(3)
N(1)	2969.6(9)	5887.4(10)	2555.6(7)	29.3(3)
N(2)	682.4(8)	4017.1(9)	3623.1(7)	25.2(2)
N(3)	2529.1(9)	5123.4(10)	6177.1(7)	30.5(3)
N(4)	4647.4(8)	7206.4(10)	5032.0(7)	27.9(3)
C(1)	2543.6(10)	6481.5(10)	3785.0(8)	24.7(3)
C(2)	2323.6(10)	7529.9(10)	4196.8(7)	23.2(3)
C(3)	1218.1(10)	7553.9(10)	4215.4(7)	22.2(3)
C(4)	1011.5(10)	6377.7(10)	4307.0(7)	21.9(3)
C(5)	1656.3(10)	5694.3(11)	3865.6(8)	24.3(3)
C(6)	1986.3(10)	5823.3(11)	4811.0(8)	24.6(3)
C(7)	2875.6(10)	6605.0(11)	4735.5(8)	25.3(3)
C(8)	570.0(10)	8400.5(11)	4157.7(8)	25.0(3)
C(9)	-550.6(11)	8262.1(12)	4153.6(9)	30.6(3)
C(10)	902.2(12)	9564.2(11)	4074.9(9)	33.1(3)
C(11)	3239.5(10)	6508.5(11)	3215.3(8)	24.5(3)
C(12)	3594.1(11)	5785.4(13)	1960.9(9)	34.0(3)
C(13)	2895.4(14)	5853.6(16)	1108.8(9)	47.0(4)
C(14)	4185.2(15)	4719.0(18)	2097.4(11)	57.8(5)
C(15)	1169.4(9)	4787.4(10)	3311.2(8)	23.1(3)
C(16)	132.2(10)	3109.3(11)	3133.8(8)	26.1(3)
C(17)	-652.4(12)	2643.5(13)	3551.9(10)	37.1(4)
C(18)	883.7(12)	2242.4(12)	2997.6(11)	39.3(4)
C(19)	1878.4(10)	5019.6(11)	5448.7(8)	24.0(3)
C(20)	5692.3(10)	7396.7(13)	5539.0(9)	33.3(3)
C(21)	6171.1(13)	8335.1(15)	5175.6(11)	48.9(4)
C(22)	6332.0(13)	6362.1(16)	5606.4(13)	58.1(5)
C(23)	3907.4(10)	6767.1(11)	5327.6(8)	25.8(3)
C(24)	2477.0(11)	4423.0(13)	6868.7(8)	34.7(3)
C(25)	2784.5(15)	5100.0(17)	7639.0(10)	52.6(5)
C(26)	3139.7(14)	3411.3(15)	6893.4(11)	47.9(4)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for quaipro.

O(1)-C(11)	123.84(16)	O(2)-C(15)	124.51(16)
O(3)-C(19)	123.98(16)	O(4)-C(23)	123.64(16)
N(1)-C(11)	132.56(17)	N(1)-C(12)	146.59(17)
N(2)-C(15)	132.55(17)	N(2)-C(16)	146.66(17)
N(3)-C(19)	132.78(17)	N(3)-C(24)	146.79(18)
N(4)-C(23)	132.68(17)	N(4)-C(20)	146.22(17)
C(1)-C(11)	149.88(18)	C(1)-C(2)	152.09(18)
C(1)-C(5)	155.63(17)	C(1)-C(7)	157.07(18)
C(2)-C(3)	148.28(18)	C(2)-C(7)	152.17(18)
C(3)-C(8)	133.45(18)	C(3)-C(4)	147.65(18)
C(4)-C(5)	152.24(17)	C(4)-C(6)	152.45(17)
C(5)-C(15)	149.22(18)	C(5)-C(6)	156.30(18)
C(6)-C(19)	149.41(18)	C(6)-C(7)	155.17(17)
C(7)-C(23)	150.09(18)	C(8)-C(9)	150.21(19)
C(8)-C(10)	150.41(19)	C(12)-C(14)	150.9(2)
C(12)-C(13)	151.5(2)	C(16)-C(18)	151.4(2)
C(16)-C(17)	151.41(19)	C(20)-C(22)	151.2(2)
C(20)-C(21)	151.5(2)	C(24)-C(26)	151.2(2)
C(24)-C(25)	151.4(2)		
C(11)-N(1)-C(12)	123.34(12)	C(15)-N(2)-C(16)	122.32(11)
C(19)-N(3)-C(24)	122.64(12)	C(23)-N(4)-C(20)	122.06(12)
C(11)-C(1)-C(2)	119.99(11)	C(11)-C(1)-C(5)	132.62(11)
C(2)-C(1)-C(5)	103.91(10)	C(11)-C(1)-C(7)	126.88(11)
C(2)-C(1)-C(7)	58.95(8)	C(5)-C(1)-C(7)	89.67(9)
C(3)-C(2)-C(1)	109.47(10)	C(3)-C(2)-C(7)	109.64(10)
C(1)-C(2)-C(7)	62.16(9)	C(8)-C(3)-C(4)	128.71(12)
C(8)-C(3)-C(2)	130.00(12)	C(4)-C(3)-C(2)	101.29(10)
C(3)-C(4)-C(5)	109.70(10)	C(3)-C(4)-C(6)	109.56(10)
C(5)-C(4)-C(6)	61.73(8)	C(15)-C(5)-C(4)	120.42(11)
C(15)-C(5)-C(1)	128.51(11)	C(4)-C(5)-C(1)	103.92(10)
C(15)-C(5)-C(6)	133.58(11)	C(4)-C(5)-C(6)	59.20(8)
C(1)-C(5)-C(6)	90.16(9)	C(19)-C(6)-C(4)	118.36(10)
C(19)-C(6)-C(7)	132.61(11)	C(4)-C(6)-C(7)	104.07(10)
C(19)-C(6)-C(5)	128.68(11)	C(4)-C(6)-C(5)	59.07(8)
C(7)-C(6)-C(5)	90.12(9)	C(23)-C(7)-C(2)	122.01(11)
C(23)-C(7)-C(6)	128.12(11)	C(2)-C(7)-C(6)	103.91(10)
C(23)-C(7)-C(1)	132.62(11)	C(2)-C(7)-C(1)	58.89(8)
C(6)-C(7)-C(1)	90.05(9)	C(3)-C(8)-C(9)	122.59(12)
C(3)-C(8)-C(10)	122.46(12)	C(9)-C(8)-C(10)	114.93(12)
O(1)-C(11)-N(1)	123.72(12)	O(1)-C(11)-C(1)	119.42(12)
N(1)-C(11)-C(1)	116.85(11)	N(1)-C(12)-C(14)	109.40(13)
N(1)-C(12)-C(13)	109.48(12)	C(14)-C(12)-C(13)	111.55(14)
O(2)-C(15)-N(2)	122.73(12)	O(2)-C(15)-C(5)	120.26(12)
N(2)-C(15)-C(5)	116.93(11)	N(2)-C(16)-C(18)	110.94(11)
N(2)-C(16)-C(17)	108.92(11)	C(18)-C(16)-C(17)	111.76(12)
O(3)-C(19)-N(3)	123.33(12)	O(3)-C(19)-C(6)	119.62(11)
N(3)-C(19)-C(6)	116.99(12)	N(4)-C(20)-C(22)	110.42(13)
N(4)-C(20)-C(21)	108.46(12)	C(22)-C(20)-C(21)	111.98(14)
O(4)-C(23)-N(4)	122.64(12)	O(4)-C(23)-C(7)	120.95(12)
N(4)-C(23)-C(7)	116.35(12)	N(3)-C(24)-C(26)	110.68(12)
N(3)-C(24)-C(25)	108.47(13)	C(26)-C(24)-C(25)	113.00(14)

**Table 4. Hydrogen bonds for quaipro[pm and °].**

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(1)-H(01)... O(2)	89.2(17)	184.9(18)	272.79(15)	16830(160)
N(2)-H(02)... O(3)	88.1(17)	191.0(17)	276.86(15)	16430(150)
N(3)-H(03)... O(4)	91.9(18)	178.5(18)	269.59(16)	17060(150)
N(4)-H(04)... O(1)	88.8(18)	185.8(18)	273.31(16)	16810(160)

### 4.1.3. Quadricyclan-*tert*-Butylamid 27c

**Table 1. Crystal data and structure refinement for quatert.**

Identification code	quatert
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	528.72
Temperature	143(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 998.31(8)$ pm $\alpha = 92.574(3)^\circ$ $b = 1223.24(10)$ pm $\beta = 106.831(3)^\circ$ $c = 1396.44(10)$ pm $\gamma = 105.554(3)^\circ$
Volume, Z	$1.5585(2)$ nm <sup>3</sup> , 2
Density (calculated)	$1.127$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.075$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	576
Crystal size	0.40 x 0.29 x 0.17 mm
$\theta$ range for data collection	$1.54$ to $26.37^\circ$
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-17 \leq \ell \leq 17$
Reflections collected	14409
Independent reflections	6352 ( $R_{\text{int}} = 0.0251$ )
Completeness to $\theta = 26.37^\circ$	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	6352 / 0 / 373
Goodness-of-fit on $F^2$	1.034
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0374$ , $wR2 = 0.0940$
R indices (all data)	$R1 = 0.0562$ , $wR2 = 0.1031$
Largest diff. peak and hole	202 and -178 e nm <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for quatert.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	6074.7(11)	4763.9(8)	6421.8(8)	41.7(3)
O(2)	4336.6(10)	1045.6(7)	7020.3(7)	35.6(2)
O(3)	1704.8(11)	2391.5(8)	8788.0(7)	34.7(2)
O(4)	2830.1(11)	5907.0(7)	7721.6(7)	35.1(2)
N(1)	4991.8(15)	6035.7(9)	6843.7(9)	37.0(3)
N(2)	6044.1(12)	2619.8(10)	6853.3(8)	30.9(3)
N(3)	2574.3(12)	1035.7(9)	8241.0(9)	29.5(3)
N(4)	2657.1(12)	4724.1(9)	8913.8(8)	26.1(2)
C(1)	3773.9(14)	4031.5(10)	6691.0(9)	25.9(3)
C(2)	2196.5(14)	4017.2(11)	6159.5(9)	26.9(3)
C(3)	1323.1(14)	2864.3(11)	5619.5(9)	26.8(3)
C(4)	2027.0(13)	2139.2(11)	6288.1(9)	25.6(3)
C(5)	3655.1(13)	2744.1(10)	6775.2(9)	25.0(3)
C(6)	2575.2(13)	2699.6(10)	7387.9(9)	24.1(3)
C(7)	2675.6(13)	3977.9(10)	7294.1(9)	24.5(3)
C(8)	213.8(15)	2560.1(12)	4761.4(10)	33.6(3)
C(9)	-560.1(18)	1328.8(13)	4327.3(11)	44.8(4)
C(10)	-357.8(19)	3411.8(14)	4150.1(12)	50.1(4)
C(11)	5059.8(15)	4983.3(11)	6651.7(9)	29.9(3)
C(12)	6088.6(19)	7108.0(12)	6809.6(11)	45.3(4)
C(13)	7567(2)	7177.2(17)	7551.5(17)	92.9(9)
C(14)	6179(2)	7164.1(14)	5747.2(13)	53.9(5)
C(15)	5523(3)	8071.7(14)	7101.9(15)	76.3(7)
C(16)	4725.4(14)	2063.5(11)	6893.7(9)	27.5(3)
C(17)	7265.7(15)	2121.1(13)	6940.5(11)	38.0(3)
C(18)	8552.8(18)	3105.9(16)	6894.8(16)	62.3(5)
C(19)	6843(2)	1174.1(15)	6064.5(13)	53.0(4)
C(20)	7654.6(18)	1653.7(16)	7944.3(12)	52.2(4)
C(21)	2270.3(13)	2030.4(10)	8212.1(9)	25.0(3)
C(22)	2268.9(15)	209.5(11)	8948.6(10)	32.7(3)
C(23)	3111(2)	746.3(14)	10027.4(12)	57.9(5)
C(24)	638.8(17)	-184.9(14)	8800.8(14)	52.6(4)
C(25)	2765(2)	-801.4(14)	8673.8(14)	58.4(5)
C(26)	2713.5(13)	4949.0(10)	8001.9(9)	25.8(3)
C(27)	2676.0(14)	5565.5(11)	9716.5(10)	29.3(3)
C(28)	4064.9(15)	6572.8(12)	9979.2(11)	38.6(3)
C(29)	2668.6(18)	4928.7(13)	10629.2(11)	41.1(4)
C(30)	1308.3(15)	5965.5(13)	9364.2(11)	36.9(3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for quatert.

O(1)-C(11)	123.62(16)	O(2)-C(16)	123.79(15)
O(3)-C(21)	123.50(15)	O(4)-C(26)	123.87(15)
N(1)-C(11)	132.67(18)	N(1)-C(12)	147.89(18)
N(2)-C(16)	132.87(17)	N(2)-C(17)	148.11(17)
N(3)-C(21)	133.02(16)	N(3)-C(22)	147.99(16)
N(4)-C(26)	132.85(16)	N(4)-C(27)	147.99(16)
C(1)-C(11)	150.05(18)	C(1)-C(2)	152.91(18)
C(1)-C(7)	155.46(18)	C(1)-C(5)	155.97(16)
C(2)-C(3)	147.72(18)	C(2)-C(7)	152.37(17)
C(3)-C(8)	133.09(18)	C(3)-C(4)	147.67(17)
C(4)-C(5)	152.37(17)	C(4)-C(6)	153.16(17)
C(5)-C(16)	149.98(17)	C(5)-C(6)	155.05(17)
C(6)-C(21)	149.71(17)	C(6)-C(7)	155.37(16)
C(7)-C(26)	149.61(17)	C(8)-C(9)	150.2(2)
C(8)-C(10)	150.21(19)	C(12)-C(14)	151.6(2)
C(12)-C(13)	151.6(3)	C(12)-C(15)	152.4(2)
C(17)-C(20)	152.3(2)	C(17)-C(19)	152.6(2)
C(17)-C(18)	152.7(2)	C(22)-C(23)	151.3(2)
C(22)-C(24)	151.6(2)	C(22)-C(25)	152.2(2)
C(27)-C(29)	152.41(19)	C(27)-C(28)	152.45(19)
C(27)-C(30)	152.85(19)		
C(11)-N(1)-C(12)	125.83(14)	C(16)-N(2)-C(17)	125.57(12)
C(21)-N(3)-C(22)	125.12(12)	C(26)-N(4)-C(27)	124.96(11)
C(11)-C(1)-C(2)	121.94(11)	C(11)-C(1)-C(7)	131.31(11)
C(2)-C(1)-C(7)	59.22(8)	C(11)-C(1)-C(5)	128.87(11)
C(2)-C(1)-C(5)	103.65(10)	C(7)-C(1)-C(5)	90.15(9)
C(3)-C(2)-C(7)	110.03(10)	C(3)-C(2)-C(1)	110.17(10)
C(7)-C(2)-C(1)	61.23(8)	C(8)-C(3)-C(4)	129.46(12)
C(8)-C(3)-C(2)	129.68(12)	C(4)-C(3)-C(2)	100.86(10)
C(3)-C(4)-C(5)	110.45(10)	C(3)-C(4)-C(6)	110.26(10)
C(5)-C(4)-C(6)	60.99(8)	C(16)-C(5)-C(4)	119.22(10)
C(16)-C(5)-C(6)	126.12(10)	C(4)-C(5)-C(6)	59.76(8)
C(16)-C(5)-C(1)	133.63(11)	C(4)-C(5)-C(1)	103.53(10)
C(6)-C(5)-C(1)	89.62(9)	C(21)-C(6)-C(4)	121.26(10)
C(21)-C(6)-C(5)	133.07(10)	C(4)-C(6)-C(5)	59.25(8)
C(21)-C(6)-C(7)	128.32(11)	C(4)-C(6)-C(7)	103.36(9)
C(5)-C(6)-C(7)	90.53(9)	C(26)-C(7)-C(2)	119.96(10)
C(26)-C(7)-C(6)	133.30(11)	C(2)-C(7)-C(6)	104.02(10)
C(26)-C(7)-C(1)	124.74(11)	C(2)-C(7)-C(1)	59.56(8)
C(6)-C(7)-C(1)	89.69(9)	C(3)-C(8)-C(9)	122.18(12)
C(3)-C(8)-C(10)	123.03(13)	C(9)-C(8)-C(10)	114.79(12)
O(1)-C(11)-N(1)	124.05(13)	O(1)-C(11)-C(1)	120.21(12)
N(1)-C(11)-C(1)	115.71(13)	N(1)-C(12)-C(14)	110.00(12)
N(1)-C(12)-C(13)	109.94(13)	C(14)-C(12)-C(13)	110.85(17)
N(1)-C(12)-C(15)	105.49(14)	C(14)-C(12)-C(15)	109.47(13)
C(13)-C(12)-C(15)	110.95(16)	O(2)-C(16)-N(2)	124.86(12)
O(2)-C(16)-C(5)	119.03(11)	N(2)-C(16)-C(5)	116.11(11)
N(2)-C(17)-C(20)	110.13(12)	N(2)-C(17)-C(19)	109.98(12)
C(20)-C(17)-C(19)	110.40(13)	N(2)-C(17)-C(18)	105.64(12)
C(20)-C(17)-C(18)	110.12(14)	C(19)-C(17)-C(18)	110.46(14)
O(3)-C(21)-N(3)	123.94(12)	O(3)-C(21)-C(6)	119.61(11)
N(3)-C(21)-C(6)	116.36(11)	N(3)-C(22)-C(23)	110.44(11)
N(3)-C(22)-C(24)	109.76(11)	C(23)-C(22)-C(24)	110.46(14)
N(3)-C(22)-C(25)	105.83(12)	C(23)-C(22)-C(25)	110.59(13)
C(24)-C(22)-C(25)	109.66(13)	O(4)-C(26)-N(4)	124.08(12)
O(4)-C(26)-C(7)	119.07(11)	N(4)-C(26)-C(7)	116.82(11)
N(4)-C(27)-C(29)	105.65(11)	N(4)-C(27)-C(28)	110.38(11)
C(29)-C(27)-C(28)	109.59(12)	N(4)-C(27)-C(30)	109.21(11)
C(29)-C(27)-C(30)	110.74(12)	C(28)-C(27)-C(30)	111.13(11)



**Table 4. Hydrogen bonds for quatert[pm and °].**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(01)...O(4)	86.6(16)	190.6(17)	274.81(17)	16370(150)
N(2)-H(02)...O(1)	93.0(16)	179.0(16)	271.16(15)	17050(140)
N(3)-H(03)...O(2)	85.4(16)	195.1(16)	277.99(16)	16320(140)
N(4)-H(04)...O(3)	90.3(15)	185.1(15)	273.50(14)	16580(130)

#### 4.1.4. Quadricyclan-Cyclohexylamid 27d

**Table 1. Crystal data and structure refinement for quacych.**

Identification code	quacych
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	632.87
Temperature	143(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 1019.95(14) pm $\alpha$ = 87.126(3) <sup>°</sup> b = 1164.67(16) pm $\beta$ = 77.132(3) <sup>°</sup> c = 1520.6(2) pm $\gamma$ = 81.300(3) <sup>°</sup>
Volume, Z	1.7405(4) nm <sup>3</sup> , 2
Density (calculated)	1.208 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.078 mm <sup>-1</sup>
F(000)	688
Crystal size	0.38 x 0.33 x 0.19 mm
$\theta$ range for data collection	1.37 to 26.37 <sup>°</sup>
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	15921
Independent reflections	7098 (R <sub>int</sub> = 0.0377)
Completeness to $\theta$ = 26.37 <sup>°</sup>	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7098 / 0 / 433
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0952
R indices (all data)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1051
Largest diff. peak and hole	277 and -221 e nm <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for quacych.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	6117.2(10)	4938.8(8)	3817.7(6)	24.9(2)
O(2)	3466.1(11)	2002.5(8)	3828.8(7)	29.2(2)
O(3)	1545.9(11)	3991.7(8)	1608.8(7)	28.7(2)
O(4)	4213.1(10)	6894.8(9)	1577.2(7)	29.0(2)
N(1)	5984.0(12)	6232.1(11)	2664.6(8)	25.1(3)
N(2)	5199.5(12)	2790.9(11)	4131.3(8)	25.4(3)
N(3)	2249.6(12)	2417.1(10)	2409.2(8)	23.7(3)
N(4)	2862.7(12)	5875.2(10)	1033.9(7)	22.5(3)
C(1)	4119.8(13)	5161.5(12)	3236.9(8)	20.3(3)
C(2)	1781.1(14)	5479.7(11)	3092.6(9)	19.8(3)
C(3)	1750.3(13)	5668.1(11)	4051.9(9)	18.9(3)
C(4)	3099.1(13)	5052.6(11)	4130.9(9)	19.1(3)
C(5)	3510.7(14)	4015.2(11)	3503.1(9)	19.9(3)
C(6)	2594.8(13)	4297.9(12)	2804.2(9)	20.3(3)
C(7)	3219.0(14)	5436.1(12)	2533.5(9)	20.4(3)
C(8)	761.2(14)	6235.9(11)	4671.7(9)	21.2(3)
C(9)	840.6(15)	6302.4(13)	5641.6(9)	25.8(3)
C(10)	-534.9(15)	6843.7(13)	4450.7(10)	29.5(3)
C(11)	5504.1(13)	5430.6(12)	3254.1(9)	19.9(3)
C(12)	7302.0(15)	6619.8(14)	2610.4(10)	31.2(4)
C(13)	7125.6(19)	7938.7(16)	2708.6(12)	45.1(4)
C(14)	6670(2)	8584.1(16)	1908.5(16)	58.0(6)
C(15)	7632(2)	8191.5(19)	1018.5(14)	59.2(6)
C(16)	7797.5(18)	6898.8(18)	925.1(11)	46.5(5)
C(17)	8270.3(16)	6273.8(16)	1720.7(11)	38.7(4)
C(18)	4076.0(14)	2843.8(12)	3823.3(8)	19.9(3)
C(19)	5780.0(14)	1753.7(12)	4573.6(9)	22.2(3)
C(20)	7001.0(16)	1092.3(13)	3943.6(10)	29.5(3)
C(21)	7663.2(17)	61.6(14)	4426.1(10)	34.2(4)
C(22)	8025.0(17)	412.3(15)	5273.8(12)	40.1(4)
C(23)	6800.6(19)	1058.9(14)	5898.1(11)	39.0(4)
C(24)	6167.1(17)	2106.1(13)	5417.4(9)	29.3(3)
C(25)	2090.2(13)	3543.0(12)	2219.9(9)	20.0(3)
C(26)	1836.5(14)	1546.0(12)	1907.5(9)	23.9(3)
C(27)	3004.9(16)	551.5(13)	1676.5(11)	33.3(4)
C(28)	2605.1(17)	-436.6(14)	1218.4(12)	37.8(4)
C(29)	1339.7(18)	-864.6(13)	1782.5(11)	37.4(4)
C(30)	175.1(17)	128.1(14)	1979.2(11)	35.6(4)
C(31)	558.6(16)	1116.5(13)	2448.9(10)	30.6(3)
C(32)	3490.6(14)	6114.4(12)	1664.7(9)	20.9(3)
C(33)	2857.3(14)	6590.2(12)	215.9(8)	21.2(3)
C(34)	1605.8(16)	6462.2(16)	-121.0(10)	36.6(4)
C(35)	1509.0(18)	7216(2)	-955.8(11)	50.0(5)
C(36)	2785.7(18)	6992.4(17)	-1688.5(10)	42.0(4)
C(37)	4035.9(17)	7096.9(16)	-1340.9(10)	39.6(4)
C(38)	4123.6(16)	6306.7(15)	-517.4(10)	34.1(4)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for quacych.

O(1)-C(11)	123.89(16)	O(2)-C(18)	123.63(17)
O(3)-C(25)	124.01(16)	O(4)-C(32)	123.84(17)
N(1)-C(11)	133.17(18)	N(1)-C(12)	146.57(19)
N(2)-C(18)	132.33(18)	N(2)-C(19)	146.35(17)
N(3)-C(25)	132.19(18)	N(3)-C(26)	146.25(17)
N(4)-C(32)	132.75(17)	N(4)-C(33)	146.22(17)
C(1)-C(11)	149.78(19)	C(1)-C(4)	152.98(18)
C(1)-C(7)	155.09(18)	C(1)-C(5)	155.45(19)
C(2)-C(3)	147.88(18)	C(2)-C(7)	151.75(19)
C(2)-C(6)	152.59(19)	C(3)-C(8)	133.43(19)
C(3)-C(4)	147.91(19)	C(4)-C(5)	152.68(18)
C(5)-C(18)	150.04(18)	C(5)-C(6)	155.72(18)
C(6)-C(25)	149.88(18)	C(6)-C(7)	155.43(19)
C(7)-C(32)	149.82(18)	C(8)-C(10)	150.08(19)
C(8)-C(9)	150.14(19)	C(12)-C(17)	151.9(2)
C(12)-C(13)	153.0(2)	C(13)-C(14)	152.2(3)
C(14)-C(15)	152.9(3)	C(15)-C(16)	150.0(3)
C(16)-C(17)	151.4(2)	C(19)-C(24)	151.6(2)
C(19)-C(20)	152.1(2)	C(20)-C(21)	152.4(2)
C(21)-C(22)	150.8(2)	C(22)-C(23)	151.2(2)
C(23)-C(24)	152.4(2)	C(26)-C(31)	151.8(2)
C(26)-C(27)	152.4(2)	C(27)-C(28)	152.5(2)
C(28)-C(29)	151.9(2)	C(29)-C(30)	151.6(2)
C(30)-C(31)	152.7(2)	C(33)-C(34)	150.7(2)
C(33)-C(38)	151.2(2)	C(34)-C(35)	151.9(2)
C(35)-C(36)	151.2(3)	C(36)-C(37)	150.8(2)
C(37)-C(38)	152.7(2)		
C(11)-N(1)-C(12)	123.43(12)	C(18)-N(2)-C(19)	123.04(12)
C(25)-N(3)-C(26)	124.02(12)	C(32)-N(4)-C(33)	122.40(12)
C(11)-C(1)-C(4)	118.91(11)	C(11)-C(1)-C(7)	132.13(11)
C(4)-C(1)-C(7)	103.97(11)	C(11)-C(1)-C(5)	129.19(12)
C(4)-C(1)-C(5)	59.33(8)	C(7)-C(1)-C(5)	89.78(10)
C(3)-C(2)-C(7)	110.32(11)	C(3)-C(2)-C(6)	109.86(11)
C(7)-C(2)-C(6)	61.42(9)	C(8)-C(3)-C(2)	128.92(12)
C(8)-C(3)-C(4)	130.05(12)	C(2)-C(3)-C(4)	101.04(11)
C(3)-C(4)-C(5)	110.15(11)	C(3)-C(4)-C(1)	109.42(11)
C(5)-C(4)-C(1)	61.14(9)	C(18)-C(5)-C(4)	121.36(11)
C(18)-C(5)-C(1)	133.19(12)	C(4)-C(5)-C(1)	59.53(8)
C(18)-C(5)-C(6)	128.07(11)	C(4)-C(5)-C(6)	103.73(10)
C(1)-C(5)-C(6)	90.21(10)	C(25)-C(6)-C(2)	119.79(11)
C(25)-C(6)-C(7)	128.02(11)	C(2)-C(6)-C(7)	59.02(9)
C(25)-C(6)-C(5)	132.38(11)	C(2)-C(6)-C(5)	103.77(10)
C(7)-C(6)-C(5)	89.55(10)	C(32)-C(7)-C(2)	120.34(11)
C(32)-C(7)-C(1)	128.80(12)	C(2)-C(7)-C(1)	103.83(10)
C(32)-C(7)-C(6)	132.80(12)	C(2)-C(7)-C(6)	59.56(9)
C(1)-C(7)-C(6)	90.45(10)	C(3)-C(8)-C(10)	122.13(12)
C(3)-C(8)-C(9)	123.10(12)	C(10)-C(8)-C(9)	114.77(12)
O(1)-C(11)-N(1)	123.74(13)	O(1)-C(11)-C(1)	119.69(12)
N(1)-C(11)-C(1)	116.53(12)	N(1)-C(12)-C(17)	110.80(12)
N(1)-C(12)-C(13)	110.47(13)	C(17)-C(12)-C(13)	109.57(13)
C(14)-C(13)-C(12)	112.03(14)	C(13)-C(14)-C(15)	111.24(16)
C(16)-C(15)-C(14)	111.36(15)	C(15)-C(16)-C(17)	111.21(15)
C(16)-C(17)-C(12)	111.95(14)	O(2)-C(18)-N(2)	123.31(13)
O(2)-C(18)-C(5)	120.24(12)	N(2)-C(18)-C(5)	116.36(12)
N(2)-C(19)-C(24)	109.22(11)	N(2)-C(19)-C(20)	111.59(11)
C(24)-C(19)-C(20)	110.83(12)	C(19)-C(20)-C(21)	111.42(12)
C(22)-C(21)-C(20)	112.27(13)	C(21)-C(22)-C(23)	111.15(13)

C(22)-C(23)-C(24)	110.96(13)	C(19)-C(24)-C(23)	111.47(12)
O(3)-C(25)-N(3)	124.17(13)	O(3)-C(25)-C(6)	119.63(12)
N(3)-C(25)-C(6)	116.19(12)	N(3)-C(26)-C(31)	110.63(11)
N(3)-C(26)-C(27)	108.98(12)	C(31)-C(26)-C(27)	111.38(12)
C(26)-C(27)-C(28)	111.82(13)	C(29)-C(28)-C(27)	111.47(13)
C(30)-C(29)-C(28)	110.50(13)	C(29)-C(30)-C(31)	111.20(13)
C(26)-C(31)-C(30)	111.79(12)	O(4)-C(32)-N(4)	123.06(12)
O(4)-C(32)-C(7)	120.21(12)	N(4)-C(32)-C(7)	116.63(12)
N(4)-C(33)-C(34)	108.57(12)	N(4)-C(33)-C(38)	113.61(11)
C(34)-C(33)-C(38)	110.74(12)	C(33)-C(34)-C(35)	111.46(14)
C(36)-C(35)-C(34)	111.95(15)	C(37)-C(36)-C(35)	111.54(14)
C(36)-C(37)-C(38)	111.32(14)	C(33)-C(38)-C(37)	110.07(12)

**Table 4. Hydrogen bonds for quacych[pm and <sup>o</sup>].**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(01)... O(4)	92.7(17)	180.4(17)	271.53(15)	16720(150)
N(2)-H(02)... O(1)	89.5(18)	190.7(19)	278.41(16)	16620(160)
N(3)-H(03)... O(2)	90.0(18)	182.4(18)	270.91(15)	16740(170)
N(4)-H(04)... O(3)	95.3(19)	181(2)	274.90(16)	16650(160)

## 4.1.5. Quadricyclandiethylamid 27e

Table 1. Crystal data and structure refinement for cycet.

Identification code	cycet
Empirical formula	$C_{30}H_{48}N_4O_4$
Formula weight	528.72
Temperature	133(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 1083.75(8) \text{ pm}$ $\alpha = 109.065(3)^\circ$ $b = 1169.22(8) \text{ pm}$ $\beta = 101.073(3)^\circ$ $c = 1373.37(10) \text{ pm}$ $\gamma = 106.800(3)^\circ$
Volume, Z	$1.49359(19) \text{ nm}^3, 2$
Density (calculated)	$1.176 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$0.078 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	576
Crystal size	$0.39 \times 0.23 \times 0.19 \text{ mm}$
$\theta$ range for data collection	$1.65 \text{ to } 28.28^\circ$
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$
Reflections collected	17805
Independent reflections	7353 ( $R_{\text{int}} = 0.0327$ )
Completeness to $\theta = 28.00^\circ$	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7353 / 2 / 373
Goodness-of-fit on $F^2$	1.058
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0417, wR2 = 0.1073$
R indices (all data)	$R1 = 0.0605, wR2 = 0.1163$
Largest diff. peak and hole	421 and $-334 \text{ e nm}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for cycet.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	2024.9(9)	7849.4(9)	4080.0(7)	30.3(2)
O(2)	3832.5(9)	3804.0(8)	2412.3(8)	32.5(2)
O(3)	3045.7(9)	5043.6(9)	431.6(7)	33.2(2)
O(4)	4498.2(9)	10152.2(8)	3452.7(7)	28.7(2)
N(1)	2934.1(10)	7001.6(10)	5154.2(8)	24.0(2)
N(2)	1847.7(11)	4050.8(10)	2394.3(10)	35.7(3)
N(3)	4695.9(11)	6847.2(10)	554.6(8)	27.7(2)
N(4)	2765.7(10)	8714.3(10)	1939.1(8)	28.3(2)
C(1)	3823.8(11)	7217.7(11)	3699.9(9)	19.7(2)
C(2)	5239.2(11)	8273.3(11)	4066.2(9)	19.3(2)
C(3)	6237.2(11)	7663.6(11)	3867.3(9)	20.2(2)
C(4)	5393.9(11)	6455.1(11)	2890.6(9)	20.8(2)
C(5)	3928.6(11)	5967.5(11)	2895.4(9)	20.3(2)
C(6)	4307.4(11)	6700.8(11)	2190.9(9)	20.3(2)
C(7)	4203.5(11)	7942.9(11)	2990.8(9)	19.3(2)
C(8)	7558.5(11)	8099.2(12)	4410.2(10)	24.1(2)
C(9)	8260.0(13)	9338.7(13)	5420.4(11)	33.8(3)
C(10)	8458.7(12)	7392.2(13)	4049.2(12)	32.2(3)
C(11)	2854.2(11)	7385.2(11)	4329.1(9)	21.7(2)
C(12)	1993.8(13)	7167.7(13)	5774.0(11)	32.4(3)
C(13)	2452.6(16)	8536.9(15)	6635.4(13)	46.4(4)
C(14)	4014.4(13)	6607.9(12)	5572.5(10)	28.2(3)
C(15)	3501.2(15)	5172.5(14)	5365.5(13)	39.6(3)
C(16)	3192.9(12)	4521.1(11)	2534.4(10)	25.1(3)
C(17)	1234(2)	2661.3(19)	2221(2)	30.8(6)
C(18)	535(3)	1810(2)	1033(2)	56.4(8)
C(17')	999(6)	2619(6)	1657(6)	31.2(17)
C(18')	960(6)	2084(7)	2530(6)	47(2)
C(19)	962.2(13)	4747.0(13)	2221.7(12)	33.2(3)
C(20)	-11.8(14)	4694.2(15)	2879.2(14)	41.8(3)
C(21)	3950.0(12)	6125.7(12)	981.8(9)	23.9(2)
C(22)	5844.3(13)	8089.5(12)	1200.2(10)	29.5(3)
C(23)	7212.6(14)	7956.6(15)	1342.9(13)	43.5(4)
C(24)	4441.6(15)	6302.9(15)	-620.4(10)	36.8(3)
C(25)	3566.4(19)	6826(2)	-1190.6(13)	59.0(5)
C(26)	3814.0(11)	9013.0(11)	2816.5(9)	21.5(2)
C(27)	2562.6(15)	9816.1(14)	1738.2(12)	37.4(3)
C(28)	3401(2)	10258.4(19)	1087.2(17)	59.4(5)
C(29)	1720.8(13)	7417.7(13)	1272.6(11)	31.6(3)
C(30)	367.3(14)	7248.9(16)	1487.1(13)	43.8(4)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [°] for cycet.

O(1)-C(11)	122.67(14)	O(2)-C(16)	122.48(14)
O(3)-C(21)	122.73(15)	O(4)-C(26)	122.77(14)
N(1)-C(11)	134.51(14)	N(1)-C(14)	146.24(15)
N(1)-C(12)	146.29(15)	N(2)-C(16)	135.08(16)
N(2)-C(19)	145.94(17)	N(2)-C(17)	148.3(2)
N(2)-C(17')	152.3(6)	N(3)-C(21)	134.93(15)
N(3)-C(22)	146.11(16)	N(3)-C(24)	146.36(16)
N(4)-C(26)	135.44(15)	N(4)-C(29)	145.65(17)
N(4)-C(27)	146.86(16)	C(1)-C(11)	149.87(15)
C(1)-C(7)	152.59(15)	C(1)-C(2)	152.74(15)
C(1)-C(5)	156.83(15)	C(2)-C(3)	147.82(15)
C(2)-C(7)	152.64(15)	C(3)-C(8)	133.64(16)
C(3)-C(4)	147.49(16)	C(4)-C(5)	152.64(15)
C(4)-C(6)	152.76(15)	C(5)-C(16)	150.42(16)
C(5)-C(6)	152.66(15)	C(6)-C(21)	149.41(16)
C(6)-C(7)	155.84(15)	C(7)-C(26)	150.44(15)
C(8)-C(9)	149.92(18)	C(8)-C(10)	150.50(17)
C(12)-C(13)	151.2(2)	C(14)-C(15)	151.49(18)
C(17)-C(18)	150.1(3)	C(17')-C(18')	152.4(9)
C(19)-C(20)	151.59(19)	C(22)-C(23)	151.75(19)
C(24)-C(25)	150.0(2)	C(27)-C(28)	149.5(2)
C(29)-C(30)	152.12(19)		
C(11)-N(1)-C(14)	124.43(10)	C(11)-N(1)-C(12)	117.64(10)
C(14)-N(1)-C(12)	117.33(10)	C(16)-N(2)-C(19)	123.72(10)
C(16)-N(2)-C(17)	116.14(12)	C(19)-N(2)-C(17)	119.26(12)
C(16)-N(2)-C(17')	119.1(2)	C(19)-N(2)-C(17')	105.1(3)
C(21)-N(3)-C(22)	124.09(10)	C(21)-N(3)-C(24)	118.60(11)
C(22)-N(3)-C(24)	117.01(10)	C(26)-N(4)-C(29)	125.44(10)
C(26)-N(4)-C(27)	116.83(11)	C(29)-N(4)-C(27)	117.15(10)
C(11)-C(1)-C(7)	125.11(9)	C(11)-C(1)-C(2)	121.06(10)
C(7)-C(1)-C(2)	59.99(7)	C(11)-C(1)-C(5)	131.89(9)
C(7)-C(1)-C(5)	90.50(8)	C(2)-C(1)-C(5)	103.96(9)
C(3)-C(2)-C(7)	110.12(9)	C(3)-C(2)-C(1)	110.08(9)
C(7)-C(2)-C(1)	59.96(7)	C(8)-C(3)-C(4)	129.07(11)
C(8)-C(3)-C(2)	129.52(11)	C(4)-C(3)-C(2)	101.40(9)
C(3)-C(4)-C(5)	110.66(9)	C(3)-C(4)-C(6)	109.84(9)
C(5)-C(4)-C(6)	59.99(7)	C(16)-C(5)-C(4)	118.07(9)
C(16)-C(5)-C(6)	127.69(10)	C(4)-C(5)-C(6)	60.05(7)
C(16)-C(5)-C(1)	134.13(9)	C(4)-C(5)-C(1)	103.19(9)
C(6)-C(5)-C(1)	89.13(8)	C(21)-C(6)-C(5)	126.55(10)
C(21)-C(6)-C(4)	120.53(9)	C(5)-C(6)-C(4)	59.97(7)
C(21)-C(6)-C(7)	131.46(9)	C(5)-C(6)-C(7)	90.85(8)
C(4)-C(6)-C(7)	104.05(9)	C(26)-C(7)-C(1)	130.13(9)
C(26)-C(7)-C(2)	118.76(10)	C(1)-C(7)-C(2)	60.05(7)
C(26)-C(7)-C(6)	131.97(9)	C(1)-C(7)-C(6)	89.52(8)
C(2)-C(7)-C(6)	103.48(8)	C(3)-C(8)-C(9)	122.46(11)
C(3)-C(8)-C(10)	122.65(12)	C(9)-C(8)-C(10)	114.88(11)
O(1)-C(11)-N(1)	122.59(10)	O(1)-C(11)-C(1)	120.01(10)
N(1)-C(11)-C(1)	117.40(10)	N(1)-C(12)-C(13)	113.58(11)
N(1)-C(14)-C(15)	112.55(11)	O(2)-C(16)-N(2)	121.50(11)
O(2)-C(16)-C(5)	119.46(10)	N(2)-C(16)-C(5)	118.99(10)
N(2)-C(17)-C(18)	110.4(2)	N(2)-C(17')-C(18')	98.4(5)
N(2)-C(19)-C(20)	112.69(12)	O(3)-C(21)-N(3)	123.29(11)
O(3)-C(21)-C(6)	120.55(10)	N(3)-C(21)-C(6)	116.14(10)
N(3)-C(22)-C(23)	113.38(11)	N(3)-C(24)-C(25)	112.33(12)
O(4)-C(26)-N(4)	121.23(10)	O(4)-C(26)-C(7)	118.83(10)
N(4)-C(26)-C(7)	119.86(10)	N(4)-C(27)-C(28)	112.51(12)
N(4)-C(29)-C(30)	113.30(11)		



#### 4.1.6. Quadricyclandi-*iso*-propylamid 27f

Table 1. Crystal data and structure refinement for cycipro.

Identification code	cycipro
Empirical formula	$C_{38}H_{64}N_4O_4$
Formula weight	640.93
Temperature	133(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 1098.86(8) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1525.44(11) \text{ pm}$ $\beta = 90.355(3)^\circ$ $c = 2322.47(16) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$3.8930(5) \text{ nm}^3, 4$
Density (calculated)	$1.094 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$0.070 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1408
Crystal size	$0.37 \times 0.29 \times 0.24 \text{ mm}$
$\theta$ range for data collection	$1.75$ to $28.29^\circ$
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -20 \leq k \leq 20, -30 \leq l \leq 30$
Reflections collected	54497
Independent reflections	9663 ( $R_{\text{int}} = 0.0475$ )
Completeness to $\theta = 28.00^\circ$	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	9663 / 0 / 433
Goodness-of-fit on $F^2$	1.033
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0401, wR2 = 0.1017$
R indices (all data)	$R1 = 0.0670, wR2 = 0.1129$
Largest diff. peak and hole	528 and $-191 \text{ e nm}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for cycipro.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	8545.6(9)	7172.9(6)	5160.8(4)	21.0(2)
N(2)	7591.3(9)	9502.5(6)	5890.7(4)	22.9(2)
N(3)	4023.6(9)	7089.0(6)	6337.4(4)	21.3(2)
N(4)	6553.7(9)	5272.3(6)	6906.3(4)	23.1(2)
O(1)	9950.4(8)	7086.0(6)	5873.6(4)	32.8(2)
O(2)	5699.1(8)	8964.6(6)	5708.5(4)	31.0(2)
O(3)	4441.1(8)	7773.8(6)	7179.3(4)	32.0(2)
O(4)	7273.5(10)	5370.8(6)	5995.2(4)	36.5(2)
C(1)	7939.5(10)	7322.5(7)	6187.2(5)	18.5(2)
C(2)	8273.1(10)	7042.8(7)	6799.5(5)	20.1(2)
C(3)	7976.7(10)	7734.3(7)	7221.0(5)	20.6(2)
C(4)	6904.9(10)	8140.6(7)	6942.1(5)	19.8(2)
C(5)	7005.6(10)	8084.0(7)	6284.4(5)	18.5(2)
C(6)	6160.3(10)	7463.8(7)	6609.7(5)	18.7(2)
C(7)	7100.1(10)	6703.2(7)	6512.8(5)	18.5(2)
C(8)	8501.4(11)	7932.0(8)	7724.7(5)	26.5(3)
C(9)	9540.2(13)	7407.8(9)	7972.5(6)	36.2(3)
C(10)	8075.4(14)	8678.7(9)	8092.0(6)	37.4(3)
C(11)	8882.9(10)	7178.4(7)	5723.2(5)	20.6(2)
C(12)	9481.5(12)	6991.3(8)	4715.4(5)	27.0(3)
C(13)	10396.7(13)	7733.2(9)	4659.9(6)	35.5(3)
C(14)	10083.1(14)	6098.9(9)	4797.0(6)	42.7(4)
C(15)	7265.3(11)	7178.6(8)	4964.9(5)	24.3(3)
C(16)	7034.5(13)	7893.9(9)	4519.4(6)	33.3(3)
C(17)	6874.9(12)	6275.9(8)	4744.8(5)	31.1(3)
C(18)	6707.6(11)	8882.9(7)	5929.1(5)	20.7(2)
C(19)	8755.2(11)	9445.5(8)	6212.9(5)	27.5(3)
C(20)	8787.4(15)	10092.5(9)	6714.9(6)	42.6(4)
C(21)	9844.0(12)	9551.9(9)	5819.3(7)	38.1(3)
C(22)	7333.1(12)	10347.4(7)	5590.5(5)	26.4(3)
C(23)	7107.5(14)	10229.0(9)	4949.1(5)	34.9(3)
C(24)	6322.8(14)	10868.2(9)	5879.7(6)	36.5(3)
C(25)	4796.3(11)	7453.2(7)	6723.4(5)	21.1(2)
C(26)	2689.0(11)	7128.4(8)	6443.9(6)	27.7(3)
C(27)	2297.7(13)	6539.0(10)	6934.6(7)	41.7(3)
C(28)	2227.6(12)	8066.6(9)	6516.2(7)	36.8(3)
C(29)	4411.4(11)	6730.6(7)	5779.1(5)	23.2(2)
C(30)	4001.7(13)	5780.0(8)	5705.0(6)	33.1(3)
C(31)	3972.7(13)	7303.2(8)	5279.9(6)	31.8(3)
C(32)	6960.5(11)	5724.6(7)	6443.4(5)	21.4(2)
C(33)	6277.2(13)	5701.9(8)	7458.8(5)	33.1(3)
C(34)	5013.0(17)	5453.9(12)	7668.2(8)	61.2(5)
C(35)	7249.0(18)	5519.5(10)	7911.8(6)	51.7(4)
C(36)	6551.3(12)	4295.6(8)	6899.4(6)	29.8(3)
C(37)	5633.6(16)	3919.8(9)	6474.0(7)	50.9(4)
C(38)	7811.8(14)	3918.1(9)	6817.9(7)	44.3(4)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for cycipro.

N(1)-C(11)	135.56(14)	N(1)-C(15)	147.59(15)
N(1)-C(12)	148.92(15)	N(2)-C(18)	135.84(15)
N(2)-C(19)	148.04(15)	N(2)-C(22)	149.16(14)
N(3)-C(25)	135.05(14)	N(3)-C(29)	147.28(15)
N(3)-C(26)	149.00(15)	N(4)-C(32)	135.55(15)
N(4)-C(33)	147.43(16)	N(4)-C(36)	148.98(14)
O(1)-C(11)	123.00(13)	O(2)-C(18)	122.43(13)
O(3)-C(25)	123.19(14)	O(4)-C(32)	122.39(14)
C(1)-C(11)	151.60(16)	C(1)-C(7)	152.43(15)
C(1)-C(2)	152.72(15)	C(1)-C(5)	156.72(15)
C(2)-C(3)	147.69(16)	C(2)-C(7)	153.70(15)
C(3)-C(8)	133.55(16)	C(3)-C(4)	147.68(15)
C(4)-C(6)	152.43(15)	C(4)-C(5)	153.47(15)
C(5)-C(18)	150.67(15)	C(5)-C(6)	152.88(15)
C(6)-C(25)	152.36(16)	C(6)-C(7)	157.04(15)
C(7)-C(32)	150.92(15)	C(8)-C(10)	149.97(18)
C(8)-C(9)	150.52(17)	C(12)-C(13)	152.00(18)
C(12)-C(14)	152.46(18)	C(15)-C(16)	152.40(17)
C(15)-C(17)	152.93(16)	C(19)-C(21)	151.90(19)
C(19)-C(20)	152.76(19)	C(22)-C(23)	151.95(18)
C(22)-C(24)	152.45(19)	C(26)-C(27)	151.59(19)
C(26)-C(28)	152.79(17)	C(29)-C(31)	152.72(16)
C(29)-C(30)	152.78(16)	C(33)-C(35)	152.0(2)
C(33)-C(34)	152.2(2)	C(36)-C(38)	151.3(2)
C(36)-C(37)	151.97(19)		
C(11)-N(1)-C(15)	123.46(10)	C(11)-N(1)-C(12)	118.98(10)
C(15)-N(1)-C(12)	116.62(9)	C(18)-N(2)-C(19)	122.79(9)
C(18)-N(2)-C(22)	119.86(9)	C(19)-N(2)-C(22)	116.63(9)
C(25)-N(3)-C(29)	123.57(10)	C(25)-N(3)-C(26)	119.26(10)
C(29)-N(3)-C(26)	116.84(9)	C(32)-N(4)-C(33)	122.33(9)
C(32)-N(4)-C(36)	120.08(10)	C(33)-N(4)-C(36)	116.97(9)
C(11)-C(1)-C(7)	132.95(9)	C(11)-C(1)-C(2)	117.40(9)
C(7)-C(1)-C(2)	60.49(7)	C(11)-C(1)-C(5)	131.38(9)
C(7)-C(1)-C(5)	89.38(8)	C(2)-C(1)-C(5)	103.10(9)
C(3)-C(2)-C(1)	111.41(9)	C(3)-C(2)-C(7)	109.88(9)
C(1)-C(2)-C(7)	59.66(7)	C(8)-C(3)-C(4)	128.92(11)
C(8)-C(3)-C(2)	130.25(11)	C(4)-C(3)-C(2)	100.81(9)
C(3)-C(4)-C(6)	111.23(9)	C(3)-C(4)-C(5)	110.53(9)
C(6)-C(4)-C(5)	59.97(7)	C(18)-C(5)-C(6)	129.83(10)
C(18)-C(5)-C(4)	118.88(9)	C(6)-C(5)-C(4)	59.68(7)
C(18)-C(5)-C(1)	131.37(10)	C(6)-C(5)-C(1)	90.74(8)
C(4)-C(5)-C(1)	103.67(8)	C(25)-C(6)-C(4)	116.42(9)
C(25)-C(6)-C(5)	133.92(9)	C(4)-C(6)-C(5)	60.35(7)
C(25)-C(6)-C(7)	131.72(9)	C(4)-C(6)-C(7)	102.80(9)
C(5)-C(6)-C(7)	89.10(8)	C(32)-C(7)-C(1)	128.42(10)
C(32)-C(7)-C(2)	117.64(9)	C(1)-C(7)-C(2)	59.85(7)
C(32)-C(7)-C(6)	132.81(10)	C(1)-C(7)-C(6)	90.79(8)
C(2)-C(7)-C(6)	103.85(8)	C(3)-C(8)-C(10)	122.36(11)
C(3)-C(8)-C(9)	122.49(12)	C(10)-C(8)-C(9)	115.13(10)
O(1)-C(11)-N(1)	121.84(11)	O(1)-C(11)-C(1)	118.03(10)
N(1)-C(11)-C(1)	120.12(10)	N(4)-C(12)-C(13)	112.37(10)
N(1)-C(12)-C(14)	112.36(10)	C(13)-C(12)-C(14)	112.87(12)
N(1)-C(15)-C(16)	111.58(10)	N(1)-C(15)-C(17)	111.26(10)
C(16)-C(15)-C(17)	111.88(10)	O(2)-C(18)-N(2)	123.18(10)
O(2)-C(18)-C(5)	120.30(10)	N(2)-C(18)-C(5)	116.47(9)
N(2)-C(19)-C(21)	111.76(10)	N(2)-C(19)-C(20)	111.33(11)
C(21)-C(19)-C(20)	112.07(11)	N(2)-C(22)-C(23)	112.64(10)

---

N(2) - C(22) - C(24)	112.42(10)	C(23) - C(22) - C(24)	112.27(11)
O(3) - C(25) - N(3)	122.18(11)	O(3) - C(25) - C(6)	117.52(10)
N(3) - C(25) - C(6)	120.30(10)	N(3) - C(26) - C(27)	112.64(10)
N(3) - C(26) - C(28)	112.56(10)	C(27) - C(26) - C(28)	112.15(12)
N(3) - C(29) - C(31)	111.37(10)	N(3) - C(29) - C(30)	111.40(10)
C(31) - C(29) - C(30)	111.47(10)	O(4) - C(32) - N(4)	123.08(10)
O(4) - C(32) - C(7)	119.88(10)	N(4) - C(32) - C(7)	116.92(10)
N(4) - C(33) - C(35)	111.92(11)	N(4) - C(33) - C(34)	111.16(12)
C(35) - C(33) - C(34)	111.84(13)	N(4) - C(36) - C(38)	112.36(11)
N(4) - C(36) - C(37)	112.66(10)	C(38) - C(36) - C(37)	112.29(13)

---

## 4.1.7. Norbornadienanilid 22

Table 1. Crystal data and structure refinement for premire.

Identification code	premise
Empirical formula	$C_{38}H_{32}N_4O_4$
Formula weight	608.68
Temperature	143(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 2684.24(16)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 780.24(6)$ pm $\beta = 104.708(3)^\circ$ $c = 1486.52(10)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$3.0113(4)$ nm <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	$1.343$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.088$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1280
Crystal size	0.46 x 0.38 x 0.19 mm
$\theta$ range for data collection	$1.57$ to $28.52^\circ$
Limiting indices	$-36 \leq h \leq 36$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-19 \leq l \leq 19$
Reflections collected	22552
Independent reflections	3818 ( $R_{int} = 0.0427$ )
Completeness to $\theta = 28.00^\circ$	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3818 / 0 / 218
Goodness-of-fit on $F^2$	1.056
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0427$ , $wR2 = 0.1131$
R indices (all data)	$R1 = 0.0494$ , $wR2 = 0.1187$
Largest diff. peak and hole	349 and -193 e nm <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for premire.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4679.7(3)	3514.3(11)	5294.9(5)	23.3(2)
O(2)	3631.5(3)	3567.2(13)	7249.1(6)	29.6(2)
N(1)	3866.1(4)	3604.2(13)	5536.9(6)	22.8(2)
N(2)	4165.7(4)	3468.9(12)	8722.5(6)	21.0(2)
C(1)	5097.2(4)	5782.1(13)	6807.1(7)	18.7(2)
C(2)	4592.2(4)	4753.2(13)	6684.6(7)	18.7(2)
C(3)	4475.5(4)	4748.5(13)	7517.3(7)	18.6(2)
C(7)	5000	7111.2(19)	7500	19.7(3)
C(8)	5000	8815(2)	7500	26.0(3)
C(9)	5140.8(5)	9860.2(17)	6750.9(10)	35.5(3)
C(11)	4379.2(4)	3879.0(13)	5776.5(7)	19.2(2)
C(12)	3556.3(4)	3024.3(15)	4670.7(7)	22.9(2)
C(13)	3025.7(5)	3286.4(18)	4499.3(9)	30.8(3)
C(14)	2700.8(5)	2755(2)	3661.2(10)	38.5(3)
C(15)	2902.9(5)	1958(2)	2994.8(10)	42.0(3)
C(16)	3427.8(5)	1701(2)	3168.4(9)	40.0(3)
C(17)	3757.3(5)	2215.7(18)	4004.3(8)	30.8(3)
C(18)	4048.1(4)	3875.9(14)	7805.9(7)	20.4(2)
C(19)	3845.8(4)	2669.5(14)	9224.7(8)	22.4(2)
C(20)	4086.6(5)	2036.6(17)	10104.3(8)	28.6(3)
C(21)	3797.4(5)	1302.2(19)	10656.3(9)	35.5(3)
C(22)	3267.1(6)	1180.2(19)	10332.3(10)	36.4(3)
C(23)	3029.8(5)	1786(2)	9454.3(10)	38.5(3)
C(24)	3314.1(5)	2542.1(19)	8894.8(9)	33.0(3)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for premire.

O(1)-C(11)	123.99(13)	O(2)-C(18)	123.43(14)
N(1)-C(11)	134.93(14)	N(1)-C(12)	141.80(14)
N(2)-C(18)	135.60(14)	N(2)-C(19)	141.75(13)
C(1)-C(7)	153.00(14)	C(1)-C(3)#1	154.57(14)
C(1)-C(2)	154.59(14)	C(2)-C(3)	135.18(14)
C(2)-C(11)	149.07(14)	C(3)-C(18)	148.79(14)
C(7)-C(8)	132.9(2)	C(7)-C(1)#1	153.00(14)
C(8)-C(9)	150.39(15)	C(8)-C(9)#1	150.39(15)
C(12)-C(17)	139.34(16)	C(12)-C(13)	139.66(16)
C(13)-C(14)	139.03(18)	C(14)-C(15)	139.2(2)
C(15)-C(16)	138.1(2)	C(16)-C(17)	138.90(17)
C(19)-C(24)	139.00(17)	C(19)-C(20)	139.36(16)
C(20)-C(21)	138.85(16)	C(21)-C(22)	138.5(2)
C(22)-C(23)	138.2(2)	C(23)-C(24)	139.44(17)
C(11)-N(1)-C(12)	127.91(9)	C(18)-N(2)-C(19)	127.93(10)
C(7)-C(1)-C(3)#1	98.13(7)	C(7)-C(1)-C(2)	97.87(7)
C(3)#1-C(1)-C(2)	106.82(8)	C(3)-C(2)-C(11)	134.68(10)
C(3)-C(2)-C(1)	107.08(9)	C(11)-C(2)-C(1)	117.87(9)
C(2)-C(3)-C(18)	129.80(10)	C(2)-C(3)-C(1)#1	106.70(9)
C(18)-C(3)-C(1)#1	123.41(9)	C(8)-C(7)-C(1)	132.67(6)
C(8)-C(7)-C(1)#1	132.67(6)	C(1)-C(7)-C(1)#1	94.66(11)
C(7)-C(8)-C(9)	122.84(7)	C(7)-C(8)-C(9)#1	122.84(7)
C(9)-C(8)-C(9)#1	114.32(15)	O(1)-C(11)-N(1)	125.54(10)
O(1)-C(11)-C(2)	118.14(9)	N(1)-C(11)-C(2)	116.28(9)
C(17)-C(12)-C(13)	119.84(11)	C(17)-C(12)-N(1)	123.12(10)
C(13)-C(12)-N(1)	117.05(10)	C(14)-C(13)-C(12)	119.90(12)
C(13)-C(14)-C(15)	120.12(12)	C(16)-C(15)-C(14)	119.70(12)
C(15)-C(16)-C(17)	120.86(13)	C(16)-C(17)-C(12)	119.56(12)
O(2)-C(18)-N(2)	124.63(10)	O(2)-C(18)-C(3)	121.97(10)
N(2)-C(18)-C(3)	113.39(9)	C(24)-C(19)-C(20)	119.72(10)
C(24)-C(19)-N(2)	123.42(10)	C(20)-C(19)-N(2)	116.83(10)
C(21)-C(20)-C(19)	120.33(11)	C(22)-C(21)-C(20)	120.15(12)
C(23)-C(22)-C(21)	119.43(12)	C(22)-C(23)-C(24)	121.14(12)
C(19)-C(24)-C(23)	119.22(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+3/2

Table 4. Hydrogen bonds for premire[pm and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(01)... O(2)	89.1(17)	195.5(17)	277.29(13)	15200(150)
N(2)-H(02)... O(1)#1	88.7(16)	220.5(16)	307.26(12)	16600(140)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+3/2



## 4.1.8. Norbornadiendiethylamid 28e

Table 1. Crystal data and structure refinement for noret.

Identification code	noret
Empirical formula	$C_{30}H_{48}N_4O_4$
Formula weight	528.72
Temperature	133(2) K
Wavelength	71.073 $\mu\text{m}$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 1079.45(12) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 2544.9(3) \text{ pm}$ $\beta = 106.353(3)^\circ$ $c = 1167.10(12) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$3.0764(6) \text{ nm}^3$ , 4
Density (calculated)	$1.142 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$0.076 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1152
Crystal size	$0.44 \times 0.27 \times 0.22 \text{ mm}$
$\theta$ range for data collection	$1.99$ to $26.38^\circ$
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13$ , $-31 \leq k \leq 25$ , $-14 \leq l \leq 13$
Reflections collected	19202
Independent reflections	6300 ( $R_{\text{int}} = 0.0513$ )
Completeness to $\theta = 26.38^\circ$	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	6300 / 0 / 353
Goodness-of-fit on $F^2$	0.938
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0417$ , $wR2 = 0.0999$
R indices (all data)	$R1 = 0.0736$ , $wR2 = 0.1137$
Largest diff. peak and hole	$291$ and $-191 \text{ e nm}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for noret.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7981.6(11)	6673.3(5)	910.4(9)	35.9(3)
O(2)	7593.7(10)	5132.2(4)	3764.4(10)	36.2(3)
O(3)	6665.9(10)	6272.0(5)	6629.9(9)	36.6(3)
O(4)	4299.5(10)	6882.0(5)	2235.1(9)	32.6(3)
N(1)	6664.6(12)	5966.6(5)	678.2(11)	29.7(3)
N(2)	9443.0(11)	5321.0(5)	3301.6(11)	27.1(3)
N(3)	4835.0(11)	6023.2(5)	5253.8(11)	27.1(3)
N(4)	4475.2(13)	7400.8(6)	3848.9(12)	38.9(4)
C(1)	7325.5(13)	6891.2(6)	3240.9(13)	23.2(3)
C(2)	7554.5(13)	6372.5(6)	2651.8(13)	22.7(3)
C(3)	8009.8(12)	6026.3(6)	3537.2(12)	21.2(3)
C(4)	8033.0(13)	6306.4(6)	4713.1(12)	21.7(3)
C(5)	6617.3(13)	6430.9(6)	4653.0(12)	22.0(3)
C(6)	6200.9(13)	6788.0(6)	3792.1(12)	22.3(3)
C(7)	8427.8(13)	6852.2(6)	4392.8(12)	22.4(3)
C(8)	9364.7(14)	7176.3(6)	4950.0(13)	27.2(4)
C(9)	10352.5(15)	7021.0(7)	6089.8(15)	35.2(4)
C(10)	9480.5(17)	7725.7(7)	4517.2(16)	36.9(4)
C(11)	7403.0(14)	6345.0(6)	1344.0(13)	25.8(3)
C(12)	5798.4(15)	5615.8(7)	1081.0(14)	33.3(4)
C(13)	4389.1(15)	5776.3(8)	619.7(16)	40.3(4)
C(14)	6611.1(16)	5938.1(8)	-596.9(14)	37.2(4)
C(15)	7739.0(17)	5648.7(8)	-816.5(14)	42.0(4)
C(16)	8330.4(13)	5459.7(6)	3530.5(12)	22.8(3)
C(17)	9737.0(16)	4760.9(7)	3269.1(15)	36.7(4)
C(18)	9026(2)	4498.0(8)	2108.3(17)	54.5(5)
C(19)	10456.6(14)	5698.6(7)	3253.8(15)	35.4(4)
C(20)	10678.0(17)	5739.5(9)	2037.9(16)	49.4(5)
C(21)	6034.9(14)	6229.1(6)	5578.5(13)	23.4(3)
C(22)	4240.8(16)	5902.4(7)	6212.1(14)	34.0(4)
C(23)	3686(2)	6388.1(9)	6614(2)	62.9(6)
C(24)	4076.5(15)	5901.4(7)	4028.5(14)	30.5(4)
C(25)	3961.3(17)	5320.8(7)	3757.1(15)	40.0(4)
C(26)	4909.5(14)	7028.4(6)	3248.6(13)	26.4(3)
C(27)	5228.1(19)	7616.1(8)	5003.1(16)	46.1(5)
C(28)	6009(2)	8092.0(9)	4855.7(19)	65.0(6)
C(29)	3221.6(18)	7648.4(9)	3249.7(18)	55.7(6)
C(30)	2110.9(19)	7315.7(12)	3348(2)	78.5(9)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for noret.

O(1)-C(11)	123.39(18)	O(2)-C(16)	123.45(17)
O(3)-C(21)	122.92(16)	O(4)-C(26)	123.82(17)
N(1)-C(11)	134.8(2)	N(1)-C(12)	146.3(2)
N(1)-C(14)	147.5(2)	N(2)-C(16)	134.88(18)
N(2)-C(17)	146.3(2)	N(2)-C(19)	146.9(2)
N(3)-C(21)	134.87(19)	N(3)-C(24)	146.70(19)
N(3)-C(22)	147.01(19)	N(4)-C(26)	133.9(2)
N(4)-C(27)	146.9(2)	N(4)-C(29)	147.8(2)
C(1)-C(7)	152.7(2)	C(1)-C(2)	154.0(2)
C(1)-C(6)	154.8(2)	C(2)-C(3)	134.2(2)
C(2)-C(11)	149.0(2)	C(3)-C(16)	148.3(2)
C(3)-C(4)	154.1(2)	C(4)-C(7)	153.0(2)
C(4)-C(5)	154.28(19)	C(5)-C(6)	133.5(2)
C(5)-C(21)	148.6(2)	C(6)-C(26)	149.1(2)
C(7)-C(8)	132.5(2)	C(8)-C(10)	150.4(2)
C(8)-C(9)	150.5(2)	C(12)-C(13)	152.0(2)
C(14)-C(15)	150.5(2)	C(17)-C(18)	151.2(3)
C(19)-C(20)	150.7(2)	C(22)-C(23)	150.5(3)
C(24)-C(25)	150.9(2)	C(27)-C(28)	151.3(3)
C(29)-C(30)	149.8(3)		
C(11)-N(1)-C(12)	125.33(12)	C(11)-N(1)-C(14)	117.74(13)
C(12)-N(1)-C(14)	116.58(13)	C(16)-N(2)-C(17)	118.16(13)
C(16)-N(2)-C(19)	123.40(13)	C(17)-N(2)-C(19)	117.84(12)
C(21)-N(3)-C(24)	125.76(12)	C(21)-N(3)-C(22)	117.24(12)
C(24)-N(3)-C(22)	117.00(12)	C(26)-N(4)-C(27)	123.96(13)
C(26)-N(4)-C(29)	117.57(14)	C(27)-N(4)-C(29)	118.12(14)
C(7)-C(1)-C(2)	98.86(11)	C(7)-C(1)-C(6)	97.53(11)
C(2)-C(1)-C(6)	106.45(12)	C(3)-C(2)-C(11)	131.97(14)
C(3)-C(2)-C(1)	106.81(12)	C(11)-C(2)-C(1)	120.83(13)
C(2)-C(3)-C(16)	132.06(13)	C(2)-C(3)-C(4)	107.02(13)
C(16)-C(3)-C(4)	120.62(12)	C(7)-C(4)-C(3)	97.95(11)
C(7)-C(4)-C(5)	98.22(11)	C(3)-C(4)-C(5)	106.68(11)
C(6)-C(5)-C(21)	131.34(13)	C(6)-C(5)-C(4)	107.05(12)
C(21)-C(5)-C(4)	120.82(12)	C(5)-C(6)-C(26)	132.52(13)
C(5)-C(6)-C(1)	106.91(12)	C(26)-C(6)-C(1)	120.16(12)
C(8)-C(7)-C(1)	133.59(14)	C(8)-C(7)-C(4)	132.21(14)
C(1)-C(7)-C(4)	94.16(11)	C(7)-C(8)-C(10)	122.55(15)
C(7)-C(8)-C(9)	121.55(15)	C(10)-C(8)-C(9)	115.85(14)
O(1)-C(11)-N(1)	122.19(14)	O(1)-C(11)-C(2)	117.77(14)
N(1)-C(11)-C(2)	120.03(13)	N(1)-C(12)-C(13)	112.89(14)
N(1)-C(14)-C(15)	113.08(13)	O(2)-C(16)-N(2)	122.14(14)
O(2)-C(16)-C(3)	119.29(13)	N(2)-C(16)-C(3)	118.53(13)
N(2)-C(17)-C(18)	113.27(14)	N(2)-C(19)-C(20)	113.45(14)
O(3)-C(21)-N(3)	122.24(13)	O(3)-C(21)-C(5)	117.77(13)
N(3)-C(21)-C(5)	119.95(13)	N(3)-C(22)-C(23)	111.27(15)
N(3)-C(24)-C(25)	113.70(13)	O(4)-C(26)-N(4)	122.84(14)
O(4)-C(26)-C(6)	117.71(13)	N(4)-C(26)-C(6)	119.41(13)
N(4)-C(27)-C(28)	112.11(15)	N(4)-C(29)-C(30)	111.62(18)

### 4.1.9. Norbornadiendi-*iso*-propylamid 28f

**Table 1. Crystal data and structure refinement for clost.**

Identification code	clost
Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>74</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	687.15
Temperature	143(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 1895.49(18) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 1121.48(12) \text{ pm}$ $\beta = 94.480(3)^\circ$ $c = 2065.1(2) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	4.3765(8) nm <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	1.043 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.063 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1408
Crystal size	0.28 x 0.25 x 0.20 mm
$\theta$ range for data collection	1.98 to 28.56 <sup>°</sup>
Limiting indices	$-25 \leq h \leq 24$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-27 \leq l \leq 27$
Reflections collected	29343
Independent reflections	5546 ( $R_{\text{int}} = 0.0655$ )
Completeness to $\theta = 28.00^\circ$	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5546 / 181 / 252
Goodness-of-fit on $F^2$	1.011
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0539$ , $wR2 = 0.1455$
R indices (all data)	$R1 = 0.0877$ , $wR2 = 0.1647$
Largest diff. peak and hole	647 and -264 e nm <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for clost.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	1949.8(6)	6979.5(10)	2676.3(6)	32.6(3)
O(2)	37.7(7)	8817.3(11)	3859.4(6)	34.6(3)
N(1)	1628.9(7)	8930.5(11)	2616.5(7)	25.0(3)
N(2)	826.9(8)	7424.6(13)	4260.7(7)	29.1(3)
C(1)	350.0(8)	6620.2(13)	2085.4(8)	22.1(3)
C(2)	737.8(8)	7344.2(13)	2641.8(8)	22.2(3)
C(3)	323.8(8)	7323.7(13)	3139.2(8)	22.3(3)
C(7)	0	5691.7(19)	2500	22.8(5)
C(8)	0	4509(2)	2500	27.6(5)
C(9)	337.1(10)	3794.2(15)	1996.0(10)	36.8(4)
C(11)	1488.9(8)	7755.0(14)	2641.1(8)	23.4(3)
C(12)	2371.9(9)	9358.8(15)	2685.8(9)	30.4(4)
C(13)	2732.9(10)	9033.6(18)	3347.9(10)	39.2(5)
C(14)	2798.8(10)	8967.0(17)	2127.1(10)	38.9(4)
C(15)	1072.0(9)	9843.3(14)	2481.3(9)	29.6(4)
C(16)	1036.3(11)	10700.7(16)	3049.6(10)	39.3(5)
C(17)	1177.6(11)	10495.4(17)	1852.2(10)	38.8(5)
C(18)	395.4(9)	7918.9(14)	3784.9(8)	25.1(3)
C(19)	1189.3(10)	6272.7(15)	4174.3(9)	34.0(4)
C(20)	841.3(13)	5277.5(19)	4532.0(12)	53.0(6)
C(21)	1976.0(11)	6342.5(19)	4366.8(11)	43.9(5)
C(22)	874.5(10)	7963.5(17)	4916.5(9)	36.5(4)
C(23)	168.6(12)	7944(2)	5223.4(10)	48.9(5)
C(24)	1195.9(11)	9203.7(18)	4913.9(10)	43.5(5)
C(99)	1628(10)	7216(19)	950(9)	30(5)
C(98)	2286(6)	6720(10)	619(5)	5(2)
C(97)	2500	7500	0	61(3)
C(96)	3232(7)	7214(14)	-288(7)	29(3)
C(90')	1579(4)	7376(8)	686(5)	67(2)
C(91')	2332(5)	7039(10)	534(4)	80(3)
C(92')	2137(5)	7634(8)	-276(5)	90(2)
C(93')	2906(6)	7196(11)	-403(6)	108(3)
C(94')	3293(5)	8000(8)	-856(5)	54(2)

Table 3. Bond lengths [pm] and angles [°] for clost.

O(1)-C(11)	123.09(19)	O(2)-C(18)	123.07(19)
N(1)-C(11)	134.7(2)	N(1)-C(15)	148.1(2)
N(1)-C(12)	148.4(2)	N(2)-C(18)	134.8(2)
N(2)-C(22)	147.9(2)	N(2)-C(19)	148.0(2)
C(1)-C(7)	153.2(2)	C(1)-C(3)#1	154.1(2)
C(1)-C(2)	154.5(2)	C(2)-C(3)	134.1(2)
C(2)-C(11)	149.7(2)	C(3)-C(18)	148.8(2)
C(7)-C(8)	132.6(3)	C(8)-C(9)	149.6(2)
C(12)-C(13)	152.5(3)	C(12)-C(14)	152.5(3)
C(15)-C(17)	151.8(3)	C(15)-C(16)	152.3(3)
C(19)-C(21)	151.5(3)	C(19)-C(20)	151.7(3)
C(22)-C(24)	151.9(3)	C(22)-C(23)	152.5(3)
C(99)-C(96)#2	155.1(14)	C(99)-C(98)	157.1(14)
C(98)-C(97)	162.6(10)	C(97)-C(96)	158.5(12)
C(91')-C(90')	153.2(10)	C(91')-C(92')	181.2(11)
C(92')-C(93')	157.8(11)	C(94')-C(93')	153.0(11)
C(11)-N(1)-C(15)	122.97(13)	C(11)-N(1)-C(12)	120.10(14)
C(15)-N(1)-C(12)	116.83(13)	C(18)-N(2)-C(22)	119.32(14)
C(18)-N(2)-C(19)	122.13(14)	C(22)-N(2)-C(19)	118.11(14)
C(7)-C(1)-C(3)#1	97.55(11)	C(7)-C(1)-C(2)	98.24(11)
C(3)#1-C(1)-C(2)	106.83(12)	C(3)-C(2)-C(11)	128.30(15)
C(3)-C(2)-C(1)	106.72(14)	C(11)-C(2)-C(1)	123.95(14)
C(2)-C(3)-C(18)	131.38(15)	C(2)-C(3)-C(1)#1	107.40(13)
C(18)-C(3)-C(1)#1	120.98(14)	C(8)-C(7)-C(1)	132.83(8)
C(8)-C(7)-C(1)#1	132.83(8)	C(1)-C(7)-C(1)#1	94.34(16)
C(7)-C(8)-C(9)	122.41(10)	C(7)-C(8)-C(9)#1	122.41(10)
C(9)-C(8)-C(9)#1	115.2(2)	O(1)-C(11)-N(1)	123.57(15)
O(1)-C(11)-C(2)	116.96(13)	N(1)-C(11)-C(2)	119.45(14)
N(1)-C(12)-C(13)	111.42(14)	N(1)-C(12)-C(14)	112.92(14)
C(13)-C(12)-C(14)	112.47(16)	N(1)-C(15)-C(17)	110.78(15)
N(1)-C(15)-C(16)	111.41(15)	C(17)-C(15)-C(16)	111.86(15)
O(2)-C(18)-N(2)	123.66(15)	O(2)-C(18)-C(3)	117.83(14)
N(2)-C(18)-C(3)	118.47(14)	N(2)-C(19)-C(21)	112.32(15)
N(2)-C(19)-C(20)	111.08(16)	C(21)-C(19)-C(20)	111.51(16)
N(2)-C(22)-C(24)	111.51(16)	N(2)-C(22)-C(23)	112.45(16)
C(24)-C(22)-C(23)	112.31(17)	C(99)-C(98)-C(97)	114.0(9)
C(96)-C(97)-C(98)	117.7(7)	C(99)#2-C(96)-C(97)	117.5(10)
C(90')-C(91')-C(92')	88.4(7)	C(93')-C(92')-C(91')	85.0(6)
C(94')-C(93')-C(92')	114.3(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,-z+1/2    #2 -x+1/2,-y+3/2,-z

4.1.10. Natriumkomplex des Norbornandiendi-*iso*-propylamids 28f

Table 1. Crystal data and structure refinement for klamm.

Identification code	klamm
Empirical formula	$C_{39}H_{64}N_5NaO_4S$
Formula weight	722.00
Temperature	133(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 1713.37(16)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $b = 1540.46(14)$ pm $\beta = 96.807(3)^\circ$ $c = 1680.72(14)$ pm $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	$4.4048(7)$ nm <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	$1.089$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.124$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	1568
Crystal size	$0.43 \times 0.40 \times 0.36$ mm
$\theta$ range for data collection	$1.78$ to $26.37^\circ$
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 21$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-20 \leq l \leq 21$
Reflections collected	18510
Independent reflections	4514 ( $R_{\text{int}} = 0.0372$ )
Completeness to $\theta = 26.37^\circ$	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4514 / 0 / 238
Goodness-of-fit on $F^2$	1.037
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0338$ , $wR2 = 0.0864$
R indices (all data)	$R1 = 0.0495$ , $wR2 = 0.0940$
Largest diff. peak and hole	$304$ and $-172$ e nm <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] for klamm.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	5613.5(6)	2851.2(7)	5448.8(6)	23.4(2)
N(2)	7178.3(6)	3039.7(7)	7993.8(7)	30.3(3)
O(1)	5637.2(5)	3982.5(5)	6329.4(5)	27.1(2)
O(2)	6161.9(5)	3909.7(6)	8239.6(6)	33.4(2)
C(1)	4683.8(7)	2062.1(8)	6878.0(7)	21.8(3)
C(2)	5444.0(7)	2599.7(7)	6851.8(7)	20.5(3)
C(3)	5813.4(7)	2607.2(8)	7600.3(7)	21.3(3)
C(7)	5000	1392.1(11)	7500	24.5(4)
C(8)	5000	532.8(12)	7500	32.7(5)
C(9)	4657.3(11)	11.3(10)	6785.7(9)	46.1(4)
C(11)	5585.8(7)	3197.6(8)	6183.2(7)	21.2(3)
C(12)	5561.2(8)	3428.1(9)	4731.3(7)	30.0(3)
C(13)	6265.4(9)	4032.5(10)	4741.6(9)	37.3(4)
C(14)	4775.1(9)	3898.8(9)	4635.0(9)	36.1(3)
C(15)	5637.7(8)	1905.3(8)	5317.6(8)	27.9(3)
C(16)	6369.9(9)	1641.0(10)	4942.8(9)	41.9(4)
C(17)	4893.0(9)	1579.2(9)	4818.5(8)	36.7(3)
C(18)	6416.0(7)	3235.4(8)	7965.2(7)	23.8(3)
C(19)	7782.8(9)	3691.2(11)	8305.5(11)	48.5(4)
C(20)	7702.8(12)	4527.9(13)	7825.1(14)	74.7(6)
C(21)	7766.9(11)	3835.4(13)	9202.9(12)	63.5(6)
C(22)	7443.3(8)	2202.3(10)	7683.9(9)	38.0(4)
C(23)	7797.7(10)	2328.7(14)	6907.1(11)	59.7(5)
C(24)	8002.2(10)	1738.5(12)	8307.7(11)	54.3(5)
Na	5000	4504.9(4)	7500	24.8(2)
S	5000	7830.8(3)	7500	33.3(1)
C(39)	5000	6762.4(12)	7500	27.2(4)
N(5)	5000	6011.3(11)	7500	42.3(5)



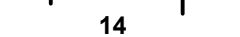
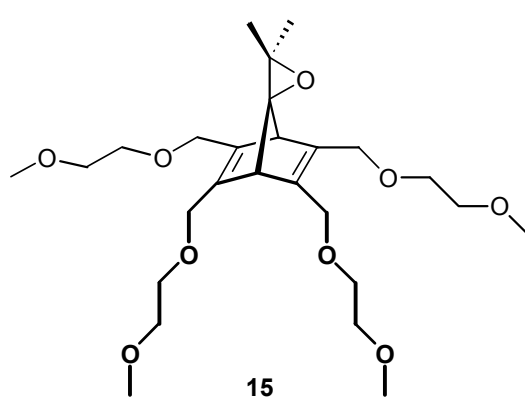
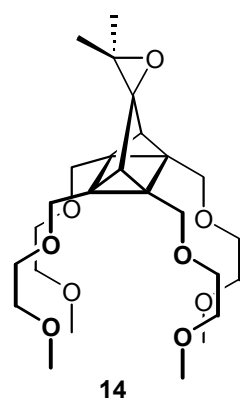
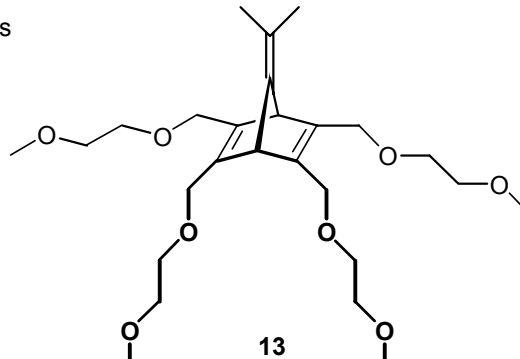
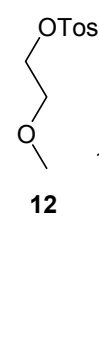
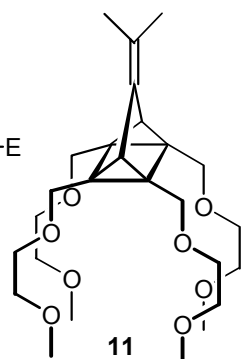
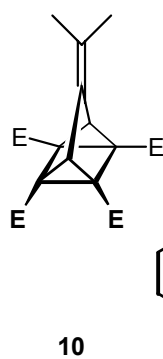
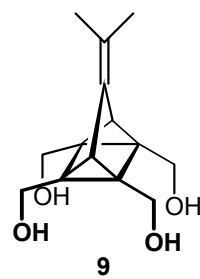
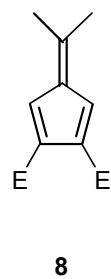
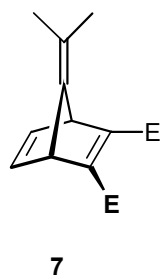
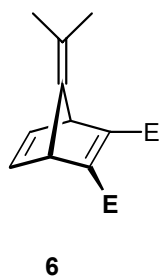
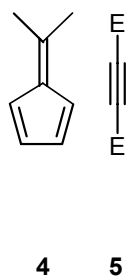
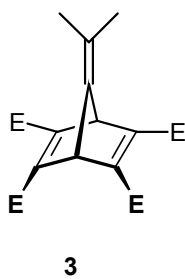
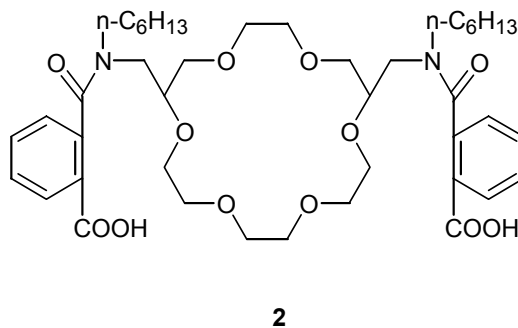
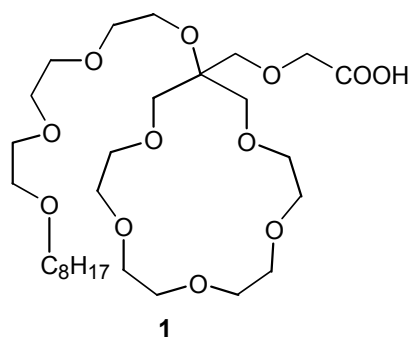
Table 3. Bond lengths [pm] and angles [ $^{\circ}$ ] for klamm.

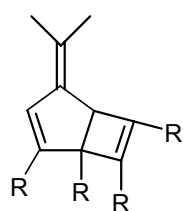
N(1)-C(11)	135.07(15)	N(1)-C(15)	147.51(16)
N(1)-C(12)	149.20(16)	N(2)-C(18)	133.58(16)
N(2)-C(22)	148.24(18)	N(2)-C(19)	149.20(18)
O(1)-C(11)	123.49(15)	O(1)-Na	249.39(9)
O(2)-C(18)	123.63(15)	O(2)-Na	240.06(9)
C(1)-C(7)	152.23(17)	C(1)-C(3)#1	154.16(17)
C(1)-C(2)	154.87(17)	C(2)-C(3)	133.96(17)
C(2)-C(11)	149.49(17)	C(3)-C(18)	149.28(18)
C(7)-C(8)	132.4(3)	C(8)-C(9)	150.47(18)
C(12)-C(14)	152.1(2)	C(12)-C(13)	152.2(2)
C(15)-C(16)	152.44(19)	C(15)-C(17)	152.65(19)
C(19)-C(20)	151.9(3)	C(19)-C(21)	152.8(3)
C(22)-C(24)	151.3(2)	C(22)-C(23)	151.6(2)
Na-N(5)	232.04(18)	S-C(39)	164.6(2)
C(39)-N(5)	115.7(2)		
C(11)-N(1)-C(15)	122.10(10)	C(11)-N(1)-C(12)	119.87(10)
C(15)-N(1)-C(12)	117.88(10)	C(18)-N(2)-C(22)	121.51(11)
C(18)-N(2)-C(19)	119.74(12)	C(22)-N(2)-C(19)	118.68(11)
C(11)-O(1)-Na	116.45(8)	C(18)-O(2)-Na	115.77(8)
C(7)-C(1)-C(3)#1	98.88(9)	C(7)-C(1)-C(2)	98.63(9)
C(3)#1-C(1)-C(2)	104.37(9)	C(3)-C(2)-C(11)	126.86(11)
C(3)-C(2)-C(1)	106.45(10)	C(11)-C(2)-C(1)	124.26(10)
C(2)-C(3)-C(18)	128.18(11)	C(2)-C(3)-C(1)#1	107.34(11)
C(18)-C(3)-C(1)#1	121.43(10)	C(8)-C(7)-C(1)#1	132.69(7)
C(8)-C(7)-C(1)	132.69(7)	C(1)#1-C(7)-C(1)	94.63(13)
C(7)-C(8)-C(9)	122.27(8)	C(7)-C(8)-C(9)#1	122.27(8)
C(9)-C(8)-C(9)#1	115.46(17)	O(1)-C(11)-N(1)	124.00(11)
O(1)-C(11)-C(2)	117.89(10)	N(1)-C(11)-C(2)	118.03(10)
N(1)-C(12)-C(14)	109.72(11)	N(1)-C(12)-C(13)	112.55(11)
C(14)-C(12)-C(13)	113.59(12)	N(1)-C(15)-C(16)	111.38(11)
N(1)-C(15)-C(17)	111.76(11)	C(16)-C(15)-C(17)	111.12(11)
O(2)-C(18)-N(2)	124.21(12)	O(2)-C(18)-C(3)	116.16(11)
N(2)-C(18)-C(3)	119.62(11)	N(2)-C(19)-C(20)	111.66(14)
N(2)-C(19)-C(21)	110.58(14)	C(20)-C(19)-C(21)	112.98(16)
N(2)-C(22)-C(24)	111.26(12)	N(2)-C(22)-C(23)	111.19(14)
C(24)-C(22)-C(23)	111.85(14)	O(2)#1-Na-O(2)	135.09(5)
O(1)-Na-O(1)#1	142.35(5)	N(5)-C(39)-S	180.0
C(39)-N(5)-Na	180.000(1)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

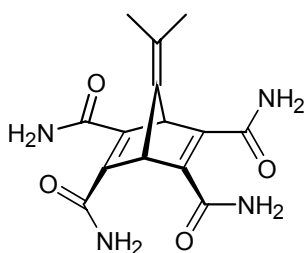
#1 -x+1,y,-z+3/2

## 4.2. Molekülindex

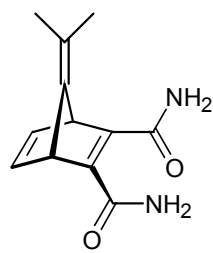




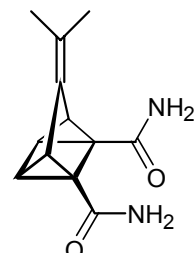
16



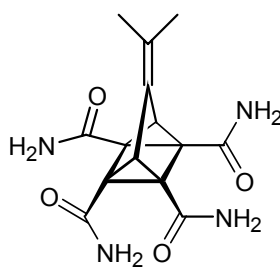
17



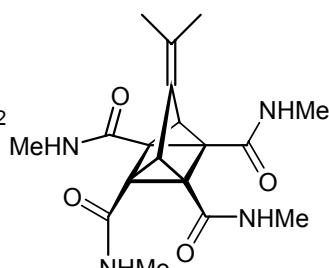
18



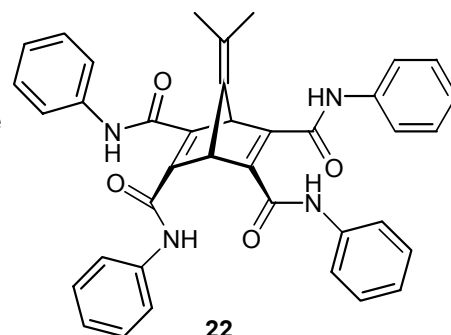
19



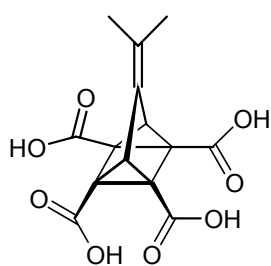
20



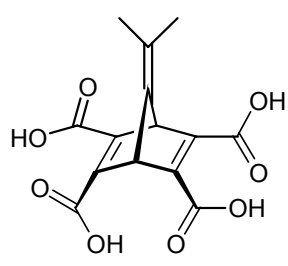
21



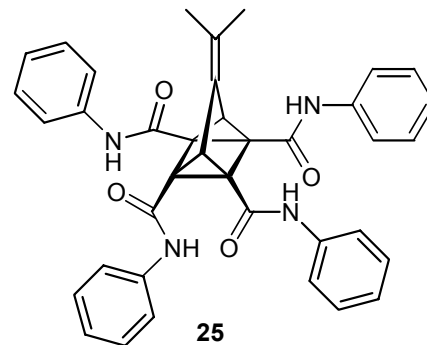
22



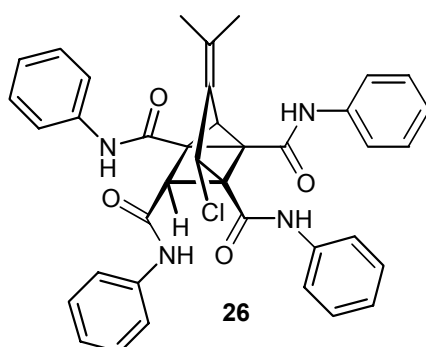
23



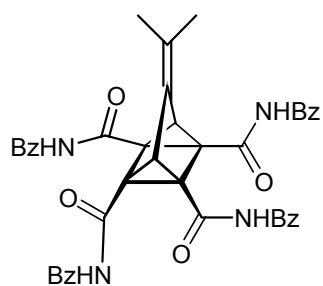
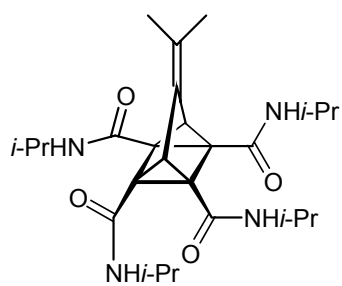
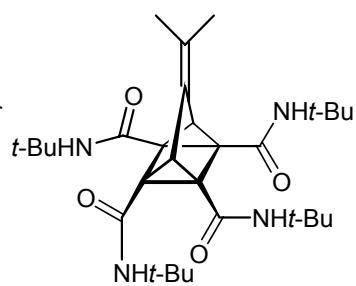
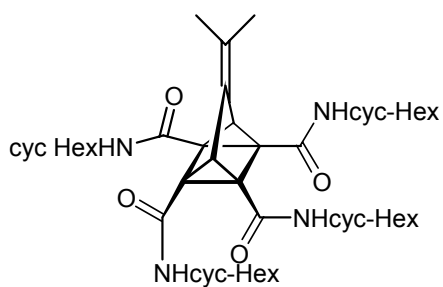
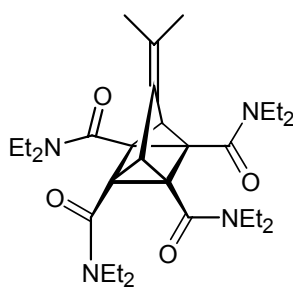
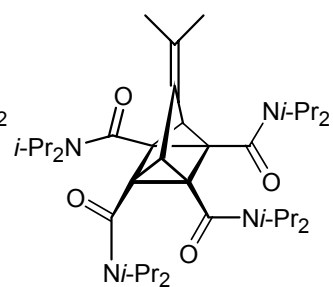
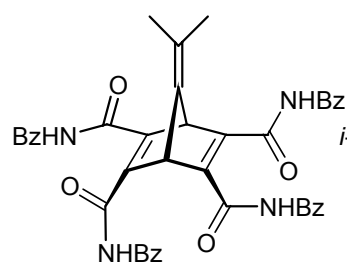
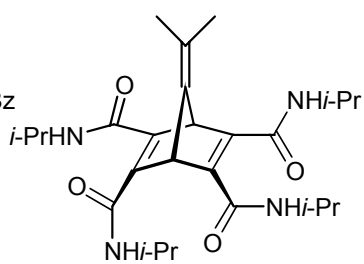
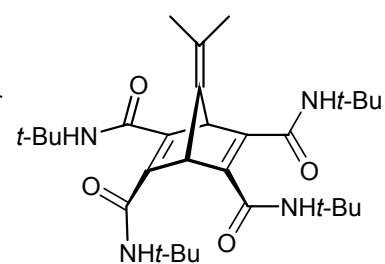
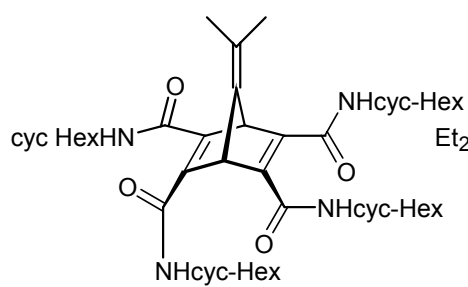
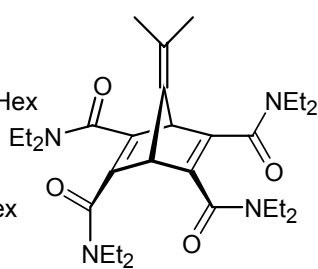
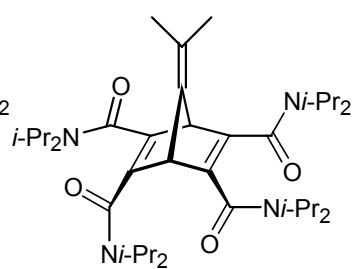
24



25



26

**27a****27b****27c****27d****27e****27f****28a****28b****28c****28d****28e****28f**

## 5. Literatur

- [1] <sup>[a]</sup> D.W. Urry, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 128, 181-205. - <sup>[b]</sup> R. Bishop, I.G. Dance, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 149, 173-188.
- [2] C. Moore, B.C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1964**, 15, 562.
- [3] <sup>[a]</sup> M. Eisenbach, S.R. Caplyn, *Trends in Biochem. Sci.* **1977**, 2, 245. - <sup>[b]</sup> F. Hucho, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1600-1601. - <sup>[c]</sup> W. Stoeckenius, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 337-343.
- [4] <sup>[a]</sup> G. Steinberg-Yfrach, P.A. Liddell, S.C. Hung, A.L. Moore, D. Gust, T.A. Moore, *Nature* **1997**, 385, 239-241. - <sup>[b]</sup> D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198-205. - <sup>[c]</sup> M. Huber, *Chem. Unsere Zeit* **1997**, 31, 149.
- [5] <sup>[a]</sup> S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2581-2584. - <sup>[b]</sup> S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1851-1856. - <sup>[c]</sup> S. Shinkai, Y. Honda, T. Minami, K. Ueda, O. Manabe, T. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1700-1704.
- [6] <sup>[a]</sup> F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl. Teubner Verlag, Stuttgart **1992**, 338-342. - <sup>[b]</sup> S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 111-115.
- [7] <sup>[a]</sup> M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1024-1028. - <sup>[b]</sup> M. Irie, K. Hayashi, *Macromol. Chem.* **1979**, A13, 511. - <sup>[c]</sup> M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules* **1981**, 14, 262. - <sup>[d]</sup> M. Irie, W. Schnabel, *Macromolecules* **1981**, 14, 1246.
- [8] D. Marquis, J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7984-7996.
- [9] Y. Nakatsuji, K. Kita, H. Inoue, W. Zhang, T. Kida, I. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6307-6308.
- [10] Y. Nakatsuji, M. Muraoka, M. Wada, H. Morita, A. Masuyama, T. Kida, I. Ikeda, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6231-6235.
- [11] S. Shinkai, H. Kinda, Y. Araragi, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1983**, 56, 559-563.

- [12] I. Spasojevic, A.L. Crumbliss, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3248-3250.
- [13] S. Yoshida, T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1990**, 63, 3508-3515.
- [14] H. Sasaki, A. Ueno, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1988**, 61, 2321-2325.
- [15] <sup>[a]</sup> M.F. Paugam, B.D. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3722-3726. - <sup>[b]</sup> G.T. Morin, M.F. Paugam, M.P. Hughes, B.D. Smith, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2724-2728. - <sup>[c]</sup> M.F. Paugam, G.T. Morin, B.D. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7841-7844. - <sup>[d]</sup> M.F. Paugam, L.S. Valencia, B. Bogges, B.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11203-11204.
- [16] <sup>[a]</sup> K. Maruyama, H. Tsukube, T. Araki, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5197-5203. - <sup>[b]</sup> K. Maruyama, H. Tsukube, T. Araki, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2001-2004.
- [17] <sup>[a]</sup> W.H.F. Sasse, *Solar Power and Fuels*, Academic Press, New York **1977**, Kap. 8. - <sup>[b]</sup> R.R. Hautala, R.B. King, C. Kütal, *Solar Energy: Chemical Conversion and Storage*, Humana Press, Clifton NJ **1979**. - <sup>[c]</sup> G. Jones II, S. Chiang, P.T. Xuan, *J. Photochem.* **1979**, 10, 1-18. - <sup>[d]</sup> H.D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlenker, R. Weitz, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 696-707. - <sup>[e]</sup> K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawabata, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4742-4749.
- [18] Review: <sup>[a]</sup> K. Hirao, A. Yamashida, O. Yonemitsu, *Studies on Valence Isomerization Between Norbornadiene and Quatricyclane*: E. Osawa, O. Yonemitsu (Eds.), VCH Publishers **1992** - <sup>[b]</sup> K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawabata, *Chem. Lett.* **1984**, 743-746. - <sup>[c]</sup> K. Maruyama, H. Tamiaki, T. Yanai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 781-782. - <sup>[d]</sup> Maruyama, H. Tamiaki, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 602-606. - <sup>[e]</sup> K. Maruyama, H. Tamaki, S. Kawabata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1986**, 543-549. - <sup>[f]</sup> K. Maruyama, H. Tamaki, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3967-3970. - <sup>[g]</sup> G. Kaupp, H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 725, 52-63. - <sup>[h]</sup> S. Sakai, K. Ohkubo, F. Fujiwara, A. Ohyoshi, *J. Mol. Cat.* **1982**, 16, 181. - <sup>[i]</sup> K. Hirao, A. Yamashita, A. Ando, T. Hamada, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **1988**, 2913-2916. - <sup>[j]</sup> K. Hirao, A. Ando, T. Hamada, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 300-302. - <sup>[k]</sup> C. Kütal, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 882-887.
- [19] W. Reif, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1995**.

- [20] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**.
- [21] M. Gay, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1999**.
- [22] J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 8: Physical Methods In Supramolecular Chemistry*, 1. Aufl., Elsevier, Oxford, New York, Tokyo, 1996, Volume 8, 462.
- [23] M. Newcomb, J.M. Timko, D.M. Walba, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6392- 6399.
- [24] D.J. Cram, G.M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3657-3668.
- [25] H.K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4684-4688.
- [26] T. Iwachido, A. Sadakane, K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1978**, 51, 629-630.
- [27] K.H. Wong, M. Bourgoïn, J. Smid, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 715-716.
- [28] J.M. Timko, S.S. Moore, D.M. Walba, P.C. Hiberty, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4207-4219.
- [29] S.S. Moore, T.L. Tarnowski, M. Newcomb, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6398-6405.
- [30] <sup>[a]</sup> K.H. Wong, H.L. Ng, *J. Coord. Chem.* **1981**, 11, 49-55. - <sup>[b]</sup> J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D. MacNicol, F. Vögtle, J.M. Lehn, J.A. Ripmeester (Hrsg.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 8: Physical Methods In Supramolecular Chemistry*, 1. Auflage, Elsevier, Oxford, New York, Tokyo **1996**, S. 463 - 464.
- [31] <sup>[a]</sup> E.G. Reichwein-Buitenhuis, H.C. Visser, F. de Jong, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3913-3921. - <sup>[b]</sup> W.F. Nijenhuis, E. G. Buitenhuis, F. de Jong, E.J.R. Sudhölter, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7963-7968.
- [32] L.A.J. Christoffels, W. Struijk, F. de Jong, D.N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 1617-1622.
- [33] W. Saenger, I.H. Suh, G. Weber, *Isr. J. Chem.* **1979**, 18, 253-258.
- [34] F. Caracciolo, E.L. Cussler, D.F. Evans, *AIChEJ.* **1975**, 21, 160-167.
- [35] <sup>[a]</sup> J.D. Lamb, J.J. Christensen, S.R. Izatt, K. Bedke, M.S. Astin, R.M. Izatt, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1980**, 102, 3399-3403. - <sup>[b]</sup> J.J. Christensen, J.D. Lamb, S.R. Izatt, S.E. Starr, G.C. Weed, M. S. Astin, B.D. Stitt, R.M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3219-3220. - <sup>[c]</sup> C.F. Reusch, E. L. Cussler, *AIChEJ.* **1973**, 19, 736-741.
- [36] F. de Jong, H.C. Visser, *Carrier-mediated Transport Through Liquid Membranes*, in: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, D.N. Reinhoudt (Hrsg.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10, *Supramolecular Technology*, 1. Auflage, Elsevier, Oxford, New York, Tokio, **1996**, 13-52.
- [37] W. Reif, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg **1991**.
- [38] M. Gay, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1999**.
- [39] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 956.
- [40] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**.
- [41] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**, 27-28.
- [42] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**, 148-153.
- [43] S. Dernini, S. Palmas, A.M. Polcaro, B. Marongiu, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, 37, 281-287.
- [44] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 956-966.
- [45] W. Adam, L. Hadjarapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* **1990**, 124, 227-232.
- [46] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**, Kap. 4.
- [47] K. Maruyama, H. Tamiaki, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 602-606.
- [48] M.E. Landis, D. Gremaud, T.B. Patrick, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 375-378.
- [49] <sup>[a]</sup> W. Adam, T. Heidenfelder, C. Sahin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9693-9698. - <sup>[b]</sup> P.G. Gassmann, J.W. Hersberger, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1337-1339. - <sup>[c]</sup> K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1251. - <sup>[d]</sup> R.W. Hoffmann, W. Barth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 345.
- [50] R. Herges, F. Starck, T. Winkler, M. Schmittel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2965-2969.
- [51] <sup>[a]</sup> H.D. Martin, C. Heller, E. Hasselbach, Z. Lanyjova, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 465-472. - <sup>[b]</sup> H. D. Roth, X.M. Du, H. Weng, P.S. Lakkaraju, C.J. Abelt, *J. Am.*



- Chem. Soc.* **1994**, 116, 7744-7752.
- [52] Für die quantenchemischen Rechnungen in dieser Arbeit wurde folgendes Programmpaket verwendet: Gaussian 98, Revision A.6; M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [53] <sup>[a]</sup> H.D. Roth, M.L. Manion Schilling, G. Jones, II, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1246-1248. - <sup>[b]</sup> H.D. Roth, M.L. Manion Schilling, F.C. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4152-4158. - <sup>[c]</sup> H.D. Roth, M.L. Manion Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7210-7217.
- [54] <sup>[a]</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652. - <sup>[b]</sup> C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [55] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [56] Die ab initio-Methoden wurden zur Bestätigung der Ergebnisse aus den DFT-Rechnungen verwendet, weil DFT-Rechnungen in manchen Fällen bei Bindungsbrüchen in Radikalkationen keine brauchbaren Ergebnisse liefern. T. Bally, G.N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7923-7925.
- [57] <sup>[a]</sup> T. Hirano, T. Kumagai, T. Miyashi, K. Akiyama, T. Ikegami, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1907-1914. - <sup>[b]</sup> T. Hirano, T. Kumagai, T. Miyashi, K. Akiyama, Y. Ikegami, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 876-882. - <sup>[c]</sup> G.F. Chen, J.T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9853-9855.
- [58] <sup>[a]</sup> L.S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1975**, B8, 290. - <sup>[b]</sup> J.V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **1988**,

- 89, 6348. - <sup>[c]</sup> V.G. Zakrzewski, W. von Niessen, *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 13.
- [59] J. Huebner, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5792.
- [60] W. Gruber, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1950**, 81, 473-477.
- [61] S. N. Huckin, L. Weiler, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1343-1351.
- [62] W. Reif, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg **1991**, 69.
- [63] <sup>[a]</sup> M. Mitzutani, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1389. - <sup>[b]</sup> A. Hegmans, E. Zagrand, E. Freisinger, F. Pichierri, L. Randaccio, C. Mealli, M. Gerdan, A.X. Trautwein, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3010. - <sup>[c]</sup> J.J. Vittal, P.A.W. Dean, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 791. - <sup>[d]</sup> I. Sevilla, R. Ortiz, L. Perello, J. Borrás, S. García-Granda, A. Aguirre, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 57, 147. - <sup>[e]</sup> G. Besenyei, E. Herdtweck, S. Holly, D. Mannig, H. Noth, L.I. Simandi, P. Visky, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3201.
- [64] <sup>[a]</sup> F. Ungvary, J. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics* **1991**, 10, 3053. - <sup>[b]</sup> M. Dobler, R.P. Phizackerley, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 664. - <sup>[c]</sup> K. Kumar, C.A. Chang, L.C. Francesconi, D.D. Dischino, M.F. Malley, J.Z. Gougoutas, M.F. Tweedle, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3567.
- [65] <sup>[a]</sup> L.J. Govenlock, J. A. K. Howard, J.M. Moloney, D. Parker, R.D. Peacock, G. Siligardi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2415. - <sup>[b]</sup> L. Frkanec, A. Visnjevac, B. Kojic-Prodic, M. Zinic, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 442. - <sup>[c]</sup> H. Tsukube, Y. Mizutani, S. Shinoda, M. Tadokoro, K. Hori, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5021. - <sup>[d]</sup> H. Tsukube, Y. Mizutani, S. Shinoda, T. Okazaki, M. Tadokoro, K. Hori, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3506. - <sup>[e]</sup> R.S. Dickins, J.A.K. Howard, J.M. Moloney, D. Parker, R.D. Peacock, C. Siligardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1747. - <sup>[f]</sup> R.S. Dickins, J.A.K. Howard, C.L. Maupin, J.M. Moloney, D. Parker, R.D. Peacock, J.P. Riehl, C. Siligardi, *New J. Chem.* **1998**, 22, 891.
- [66] I.L. Karle, *Biochemistry* **1974**, 13, 2155.
- [67] J. Petranek, O. Ryba, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **1974**, 39, 2033-2037.
- [68] K. Hirao, A. Yamashita, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 2913-2916.

- [69] <sup>[a]</sup> P. Gütlich, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **1993**, 76, 387-396. - <sup>[b]</sup> R. Jakobi, H. Romstedt, H. Spiering, P. Gütlich, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 214-216.
- [70] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 3. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart **1987**, 199-200.
- [71] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, 1. Auflage, VCH-Verlag Weinheim **1996**.
- [72] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**.
- [73] R.S. Tipson, *J. Org. Chem.* **1944**, 9, 235.
- [74] Y. Takeda, A. Kawarabayashi, K. Takahashi, Y. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1995**, 68, 1309-1314.
- [75] T.B. Stolwijk, E.J.R. Sudhölter, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7042-7047.
- [76] G. Jander, K.F. Jahr, *Maßanalyse*, 14. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1986**, S. 233.

## Lebenslauf

**geboren:** 5.7.1972 in Braunschweig  
**Eltern:** Waldemar Winkler, Textilkaufmann  
Helga Winkler, kaufm. Angestellte

### Schulausbildung:

1978 - 1983 Grundschole Braunschweig-Melverode, davon ein Jahr im  
Schulversuch Vorschule  
1983 - 1985 Orientierungsstufe Braunschweig-Heidberg  
1985 - 1992 Gymnasium Raabeschole Braunschweig-Heidberg  
19.5.1992 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

### Studium:

X 1992 - XII 1997 Chemiestudium an der Technischen Universität Carolo-  
Wilhelmina zu Braunschweig  
29.9.1994 Diplomvorprüfung bestanden  
5.12.1997 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung mit Auszeichnung bestanden

### Promotion:

seit I 1998 Promotionsarbeit am Institut für Organische Chemie der TU  
Braunschweig in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rainer Herges  
IV 2001 Wechsel mit Prof. Herges an das Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel